

Schwermetalle in Abwässern von Restabfallvergärungsanlagen

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz NRW

Wissenschaftliche Leiter: Prof. Dr.-Ing. M. Lohse
Prof. Dr.-Ing. B. Gallenkemper

Institut für Abfall- und
Abwasserwirtschaft e. V.
Ahlen
Institut an der
Fachhochschule Münster

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. Th. Böning

September 2001

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1	Einleitung 1
2	Derzeitiger Kenntnisstand 3
3	Ziele 9
4	Untersuchungsprogramm 10
4.1	Beschreibung der Versuchsanlage..... 10
4.2	Versuchsprogramm 10
4.3	Beschreibung des Input-Materials 12
4.4	Analytikprogramm..... 14
4.4.1	Feststoffanalysen..... 14
4.4.2	Prozesswasseranalysen 14
4.4.3	Biogasanalysen..... 15
5	Ergebnisse 16
5.1	Analysen zur Prozesskontrolle 16
5.1.1	Biogasmengen und –zusammensetzungen..... 16
5.1.2	Organische Säuren 19
5.2	Feststoffanalysen 21
5.3	Schwermetallgehalte im Prozesswasser der Gärreaktoren..... 22
5.3.1	Blei..... 22
5.3.2	Chrom 23
5.3.3	Kupfer 24
5.3.4	Nickel 25
5.3.5	Zink 26
5.4	Anteil der gelöst vorliegenden Schwermetalle an den Gesamtkonzentrationen 27
5.4.1	Blei..... 27
5.4.2	Chrom 28
5.4.3	Kupfer 29
5.4.4	Nickel 30
5.4.5	Zink 31
6	Zusammenfassung und Fazit 32
7	Literaturverzeichnis 35

Tabellenverzeichnis

Seite

Tab. 2.1: Überschusswassermengen in [l/(Mg)] aus Bioabfallvergärungsanlagen (TIDDEN et al., 1999).....	4
Tab. 2.2: Prozesswässer der Bioabfallvergärung (BÖNING et al., 1999)	6
Tab. 2.3: Prozesswasserzusammensetzung aus den labortechnischen Versuchen (GALLENKEMPER et al., 1998).....	7
Tab. 4.1: Raumbelastung der Versuchsreihen	11
Tab. 4.2: Versuchseinstellungen	12
Tab. 4.3: Zusammensetzung des eingesetzten Restmülls.....	13
Tab. 4.4: Feststoffanalysen	14
Tab. 4.5: Prozesswasseranalytik	15
Tab. 4.6: Biogasanalysen	15
Tab. 5.1: Eigenschaften des eingesetzten Abfalls	21

Abbildungsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abb. 2.1: Wasserströme bei der Vergärung von Abfällen.....	3
Abb. 2.2: Blockschema der Restmüllbehandlungsanlage BASSUM (KAENDLER et al., 1998)	5
Abb. 2.3: Löslichkeiten von Schwermetallen bei unterschiedlichen pH- Werten (LANGHANS, 1998).....	8
Abb. 4.1: Versuchsaufbau	10
Abb. 5.1: Spezifische Biogasmenge der Versäuerungsreaktoren (R1 bis R6)	16
Abb. 5.2: Spezifische Biogasmenge der Methanisierungsreaktoren (R7 bis R14)	17
Abb. 5.3: Biogaszusammensetzung der mesophilen Reaktoren.....	18
Abb. 5.4: Biogaszusammensetzung der thermophilen Reaktoren.....	18
Abb. 5.5: Konzentration an organischen Säuren im Prozesswasser der Versäuerungsreaktoren (R1 bis R6).....	20
Abb. 5.6: Konzentration an organischen Säuren im Prozesswasser der Methanisierungsreaktoren (R7 bis R14)	20
Abb. 5.7: Konzentrationen an gelöstem Blei	22
Abb. 5.8: Konzentrationen an gelöstem Chrom	23
Abb. 5.9: Konzentrationen an gelöstem Kupfer	24
Abb. 5.10: Konzentrationen an gelöstem Nickel	25
Abb. 5.11: Konzentrationen an gelöstem Zink	26
Abb. 5.12: Anteil der gelösten Bleikonzentrationen an den Gesamtbleikonzentrationen	27

Abb. 5.13: Anteil der gelösten Chromkonzentrationen an den Gesamtchromkonzentrationen.....	28
Abb. 5.14: Anteil der gelösten Kupferkonzentrationen an den Gesamtkupferkonzentrationen.....	29
Abb. 5.15: Anteil der gelösten Nickelkonzentrationen an den Gesamtnickelkonzentrationen	30
Abb. 5.16: Anteil der gelösten Zinkkonzentrationen an den Gesamtzinkkonzentrationen.....	31
Abb. 6.1: Löslichkeitskurve der Schwermetalle im mesophilen Temperaturbereich in mg/l	34
Abb. 6.2: Löslichkeitskurve der Schwermetalle im thermophilen Temperaturbereich in mg/l	34

1 Einleitung

Mit der Verabschiedung der Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (AbfAbIV) am 20.02.2001 werden zukünftig neben der Verbrennung auch mechanisch-biologische Verfahren, insbesondere Rotte- und Vergärungsverfahren, bei der Vorbehandlung von Abfällen vor einer Deponierung zum Einsatz kommen. Während vor allem zur Kompostierung von Bioabfällen bereits umfangreiche Untersuchungen zu Verfahrenstechnik und Prozessführung durchgeführt wurden, liegen zur biologischen Behandlung von Restabfällen bisher nur geringe Kenntnisse vor. Insbesondere die Vergärung von Restabfällen wird zukünftig jedoch an Bedeutung gewinnen. So sind bei den in NRW in der Umsetzung befindlichen mechanisch-biologischen Restabfallbehandlungsanlagen (u.a. Münster, Minden-Lübecke) Vergärungsstufen als wesentliche Komponenten vorgesehen, wobei je nach Verfahrenstechnik eine Vollstrom- oder Teilstromvergärung des biologisch zu behandelnden Abfalls erfolgt.

Bei der Vergärung von Abfällen fallen u.a. in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Inputmaterials, vom eingesetzten Vergärungsverfahren (Nass- oder Trockenvergärung) sowie vom Entwässerungsverhalten unterschiedliche Mengen an Überschusswasser an. Bei der nassen Vergärung von Bioabfällen werden in der Literatur Überschusswassermengen von 300 bis 1000 Liter pro Megagramm zugegebene Trockenmasse angegeben.

Bei den derzeit betriebenen Abfallvergärungsanlagen wird das aus der Vergärungsstufe anfallende Überschusswasser dem Prozess im Bereich der Rotte (Haupt- oder Nachrotte) teilweise wieder zugeführt. Durch eine erhöhte Belüftung während der Rotte erfolgt anschließend ein Austrag des Wassers über den Luftpfad.

Die zeitgleich mit der AbfAbIV verabschiedete 30. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen – 30. BImSchV) schreibt vor, dass zukünftig das beim Rottevorgang entstehende Abgas einer weitergehenden Abgasreinigung zuzuführen ist, wobei zumindest die höher belasteten Teilströme einer thermischen Behandlung unterzogen werden müssen. Dies führt zwangsläufig zu einer Reduzierung der der Rotte zugegebenen Luftmengen auf das für die Stoffumsetzung erforderliche Mindestmaß. Je nach Zusammensetzung des Input-Materials können deshalb bei der mechanisch-biologischen Behandlung von Restabfällen in Zukunft nicht zu vernachlässigende Überschusswassermengen auftreten.

Mit dem ebenfalls am 20.02.2001 verabschiedeten Anhang 23 der Abwasserverordnung (AbwV), welcher die Anforderungen an die Einleitung von Abwässern aus Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen festsetzt, werden die Abwässer aus mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen aufgrund der Belastung vor einer Einleitung behandelt werden müssen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zur Zusam-

mensetzung von Abwässern aus Bioabfallvergärungsanlagen zeigen eine Ähnlichkeit zu Deponiesickerwässern (GALLENKEMPER et al., 2000). Ausgehend von für Deponiesickerwässer üblichen Behandlungskosten von 30 bis 100 DM/m³ (DAHM et al., 1994) werden durch die Behandlung der aus Restabfallvergärungsanlagen anfallenden Abwässer zusätzliche nicht zu vernachlässigende Kosten anfallen, die die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens maßgeblich beeinflussen können.

Da zur Abwasserproblematik bei Restabfallvergärungsanlagen bisher nur geringe Kenntnisse vorliegen, sollten im Rahmen dieses vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) des Landes NRW geförderten Projektes Untersuchungen zu Schwermetallgehalten in Abwässern von Restabfallvergärungsanlagen durchgeführt werden.

3 Ziele

Aufbauend auf den bereits vorhandenen Kenntnissen (GALLENLEMPER et al., 1996, 1998, 2000) sollten im Rahmen des Projektes weitere Kenntnisse zu Schwermetallgehalten in Abwässern aus Abfallvergärungsanlagen gewonnen werden.

Die Untersuchungen sollten sich auf die Abwässer aus Restabfallvergärungsanlagen konzentrieren, da diese Technik auch vor dem Hintergrund des neuen Energieeinspeisegesetzes derzeit eine zunehmende Bedeutung erlangt.

Da für die Konzeptionierung einer Abwasserbehandlungsanlage insbesondere der Anteil der gelöst vorliegenden Schwermetalle von Bedeutung ist, sollte im Rahmen des Projektes untersucht werden, inwieweit durch eine Veränderung der Prozessbedingungen (pH-Wert, Temperatur) die Konzentrationen an gelösten Schwermetallen beeinflusst werden können.

2 Derzeitiger Kenntnisstand

Zu bei der Vergärung von Restabfällen anfallenden Wassermengen und deren Zusammensetzung liegen bis heute nur sehr wenige Kenntnisse vor. Die wesentlichen Wasserströme bei der Vergärung von Abfällen zeigt die folgende Abbildung:

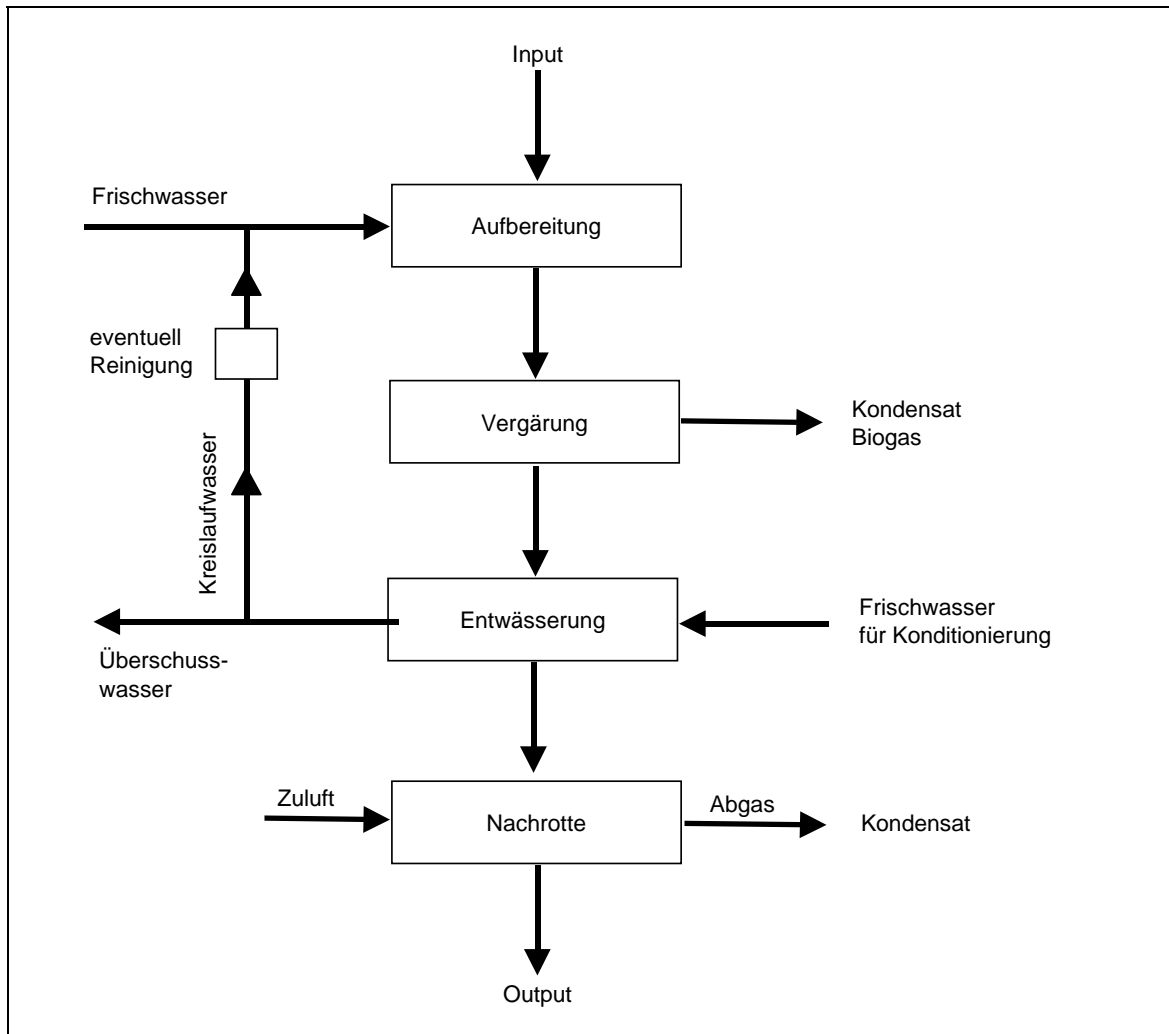


Abb. 2.1: Wasserströme bei der Vergärung von Abfällen

Die in der Literatur zu findenden Angaben über Mengen und Beschaffenheit der Abwässer aus biologischen Abfallbehandlungsanlagen stammen im Wesentlichen von Anlagen zur Behandlung von Bioabfällen. Da die Mengen- und Qualitätsangaben durch unterschiedliche Kreislaufführung, die Vermischung mit Kondensat, Reinigungswässern, Niederschlagswässern u.a. beeinflusst werden, ist ein Vergleich nur begrenzt möglich. Viele Literaturangaben beziehen sich auf die anfallende Überschusswassermenge und nicht nur auf reines Prozesswasser (LOLL, 2000).

Die zwangsweise im technischen Betrieb anfallenden Überschusswassermengen umfassen neben den reinen Prozesswässern zusätzlich Teilströme wie z. B.

Kondensate aus dem Biogas, Frischwasser für Polymerkonditionierung. Aktuelle Umfragen (TIDDEN et al., 1999) zur Abwassermenge aus 17 großtechnischen Bioabfallvergärungsanlagen sind in Tabelle 2.1 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass bei Bioabfällen im Mittel eine Überschusswassermenge von ca. 500 l pro Mg aufbereitetem Bioabfall zu erwarten ist.

Tab. 2.1: Überschusswassermengen in [l/(Mg)] aus Bioabfallvergärungsanlagen (TIDDEN et al., 1999)

Verfahren	Minimalwert	Mittelwert aus 17 Anlagen	Maximalwert
Trockenvergärung	300	513	1.030
Nassvergärung	259	553	1.000
Summe aller Anlagen	259	538	1.030

Bei Anlagen zur Vergärung von Restabfällen sind aufgrund der geringeren Wassergehalte im Inputmaterial von ca. 40% niedrigere Überschusswassermengen zu erwarten.

Im Landkreis Diepholz ist im Frühjahr 1997 die Restabfallbehandlungsanlage (RABA) Bassum in Betrieb gegangen. Die Anlage besteht aus den Behandlungsstufen Anlieferung und Aufbereitung, Vergärung und Rottestufe (Abb. 2.2). In der ersten Stufe wird der Abfall zerkleinert, gesiebt und in drei Fraktionen von < 40 mm, 40 bis 80 mm und > 80 mm aufgeteilt. Die Fraktion bis 40 mm, in der verstärkt die organischen Bestandteile enthalten sind, wird der Vergärungsstufe zugeführt. Der Stoffstrom 40 bis 80 mm wird unmittelbar der Rotte zugeführt. Die Vergärung hat einen Durchsatz von 11.000 Mg/a Restmüll zusammen mit 2.500 Mg/a Klärschlamm und 4.500 Mg/a Brauchwasser. Als anaerobes Verfahren wurde die DRANCO Technologie ausgewählt. Bei dem DRANCO-Prozeß handelt es sich um ein einstufiges, thermophiles Trocken-Verfahren. Die Vergärung erfolgt in einem senkrecht stehenden, zylindrischen Fermenter, der von oben befüllt wird. In einer externen Mischeinheit wird frischer Abfall mit einem Überschuss an Gärrest vermischt und dadurch mit den für die Vergärung notwendigen Mikroorganismen geimpft. Durch die Schwerkraft getrieben, wandert das Substrat im Fermenter nach unten. Am Boden des Fermenters wird das ausgegorene Material entnommen und als Impfmateriel zur Mischeinheit rückgeführt bzw. der Rotte zugeführt.

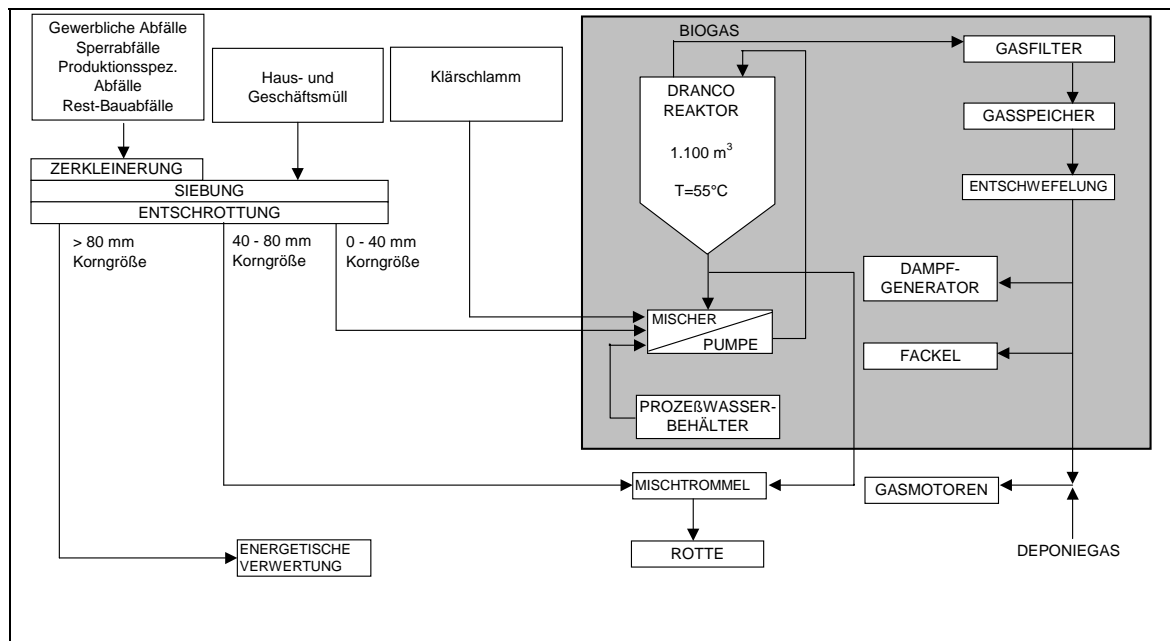


Abb. 2.2: Blockschema der Restmüllbehandlungsanlage BASSUM (KAENDLER et al., 1998)

In der Anlage fällt bis heute kein Abwasser an, da der überwiegende Massenstrom in der Hauptrotte mit hohem Luftüberschuss aerob behandelt und die Abluft einem Biofilter zugeführt wird. Die aus der Vergärungsstufe abgezogenen Gärrückstände werden ohne zwischengeschaltete Entwässerung der Rotte mit einem TR-Gehalt von ca. 30 % zugeführt. Durch eine entsprechend hohe Belüftung während der Rotte erfolgt zeitgleich zum Stoffumsatz eine Trocknung des Materials auf einen Ausgangs-TR-Gehalt von ca. 65%.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Anlage in Bassum und den derzeit geplanten mechanisch-biologischen Behandlungsanlagen, u.a. in Münster, besteht darin, dass bei diesen Anlagen eine so genannte Vollstromvergärung erfolgt, d. h., dass der gesamte biologische Abfallteilstrom der Vergärungsstufe zugegeben wird.

Ein weitere Veränderung zur Anlage in Bassum ergibt sich aus der Steuerung der Nachrotte. Zukünftig wird man aufgrund der Änderungen der 30. BImSchV insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen eine weitgehende Luftmengenreduzierung für die Nachrotte anstreben, da sich die Luftmengen direkt auf die Auslegung der Abluftbehandlungsanlage und damit auf die Investitionskosten auswirken; damit wird ein abwasserfreier Betrieb von Restabfallvergärungsanlagen je nach Inputmaterial und Verfahrenstechnik nicht mehr möglich sein.

Literaturdaten (u.a. KAUTZ et al., 1995) zur Zusammensetzung von Abwässern aus Abfallvergärungsanlagen stammen fast ausnahmslos von Bioabfallvergärungsanlagen. Ergebnisse eigener Untersuchungen zur Zusammensetzung von Abwässern aus

Bioabfallvergärungsanlagen (Nassvergärung) (GALLENKEMPER et al., 1996, 2000) zeigen teilweise deutliche Überschreitungen der Mindestanforderungen gemäß Anhang 51 AbwV sowohl für die Schwermetallkonzentrationen (im wesentlichen Kupfer und Zink) als auch für AOX-Gehalte. Im Rahmen der von GALLENKEMPER et al. durchgeführten Untersuchungen mit einstufigen Nassvergärungsverfahren wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen den gemessenen Schadstoffkonzentrationen und den nach der Entwässerung im Abwasser noch enthaltenen Feststoffen, gemessen als abfiltrierbare Stoffe, festgestellt.

Tab. 2.2: Prozesswässer der Bioabfallvergärung (Mittelwerte) (BÖNING et al., 1999)

Parameter	mesophil	thermophil	AbwV, Anh. 51	
	mg/l	mg/l	vor der Vermischung mg/l	vor der Einleitung mg/l
CSB	5.040	10.930	-	200
BSB ₅	1.100	1.800	-	20
NH ₄ -N	1.180	1.740	-	-
N _{ges}	1.500	2.330	-	70
P _{ges}	40	76	-	3
Pb	2,2	2,5	0,5	-
Cr	1,2	1,2	0,5	-
Cd	0,04	0,05	0,1	-
Cu	3,5	4,1	0,5	-
Ni	0,6	0,8	1,0	-
Zn	17	19	2,0	-
Hg	0,01	0,009	0,05	-
AOX	2,9	4,8	0,5	-
S ⁻	3,3	2,1	1,0	-
Cl ⁻	3.700	3.410	-	-

Um erste orientierende Daten zur Zusammensetzung von Prozesswässern aus Restabfallvergärungsanlagen zu erhalten, wurden von GALLENKEMPER et al. (1998) Gärversuche (Nassverfahren) im Labormaßstab durchgeführt. Die Versuche erfolgten in vier Reaktoren mit aufbereiteten Restabfällen bei mesophilem und thermophilem Temperaturniveau. In Tabelle 2.3 sind die Zusammensetzungen der Prozesswässer aus den Batch-Versuchen zusammenfassend dargestellt:

Tab. 2.3: Prozesswasserzusammensetzung aus den labortechnischen Versuchen
(GALLENKEMPER et al., 1998)

Parameter	Dim.	Restabfälle			
		Batchversuch, zentrifugiert		Anhang 23	
		mesophil	thermophil	vor der Vermischung	vor der Einleitung
CSB	mg/l	6.130 - 11.810	7.396 - 9.462	-	200
BSB ₅	mg/l	794 - 2.440	732 - 1.800	-	20
N _{ges}	mg/l	1.880 - 5.290	1.710 - 4.150	-	70
NH ₄ -N	mg/l	1.520 - 2.440	1.405 - 1.874	-	-
P _{ges}	mg/l	42,1 - 95	30,4 - 88,7	-	3
Pb	mg/l	< 0,01 - 0,4	< 0,01 - 0,4	0,5	
Cd	mg/l	< 0,003 - 0,011	0,005 - 0,063	0,1	
Cr	mg/l	0,14 - 0,5	0,02 - 1,2	0,5	
Cu	mg/l	0,34 - 1,8	0,41 - 3,6	0,5	
Ni	mg/l	0,3 - 0,5	0,2 - 0,6	1	
Hg	mg/l	< 0,03 - 0,01	< 0,05 - 0,019	0,05	
Zn	mg/l	1,8 - 4,8	1,9 - 11	2	

Die gemessenen CSB-Werte liegen im oberen Bereich der CSB-Werte von Deponiesickerwasser aus der Methanphase (DAHM et al., 1994). Falls die örtlichen Gegebenheiten eine weitgehende CSB-Verminderung erforderlich machen, wird diese voraussichtlich durch kostenintensive Behandlungstechniken erfolgen müssen. Analysen von filtrierten Proben ergaben, dass ca. 65% des CSB-Wertes in partikulärer Form vorliegen. Bei den Schwermetallen ist insbesondere bei den Kupfer- und Zinkkonzentrationen eine Überschreitung der Anforderungen gemäß Anhang 23 AbwV zu erwarten. Eine Analyse der filtrierten Proben ergab, dass beide Parameter zu über 95% partikulär vorliegen. Damit kommt der Gärrückstandsentswässerung eine große Bedeutung zu. Ob die Anforderungen gemäß Anhang 23 AbwV durch Maßnahmen im Bereich der Entwässerung eingehalten werden können, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

Die Möglichkeit einer Schwermetallausschleusung über die wässrige Phase durch die Vorschaltung einer Versäuerungsstufe mit anschließender Phasentrennung wurde bereits von LANGHANS (1998) beschrieben. LANGHANS konnte für Bioabfälle zeigen, dass durch eine 2-stufige Vergärung mit Hydrolysestufe und anschließender Methanisierung bei einem Abzug der Feststoffe nach der Hydrolyse die Schwermetallgehalte in den Gärrückständen reduziert werden.

In der nachfolgenden Abbildung sind typische Lösungskurven der für die Abfallbehandlung relevanten Schwermetalle aufgetragen (LANGHANS, 1998). Inwieweit die Löslichkeitsverhältnisse durch die spezifische Abfallzusammensetzung sowie die Prozessverhältnisse (Medientemperatur, Prozesswasserkreislaufführung) beeinflusst werden, ist bisher nicht bekannt.

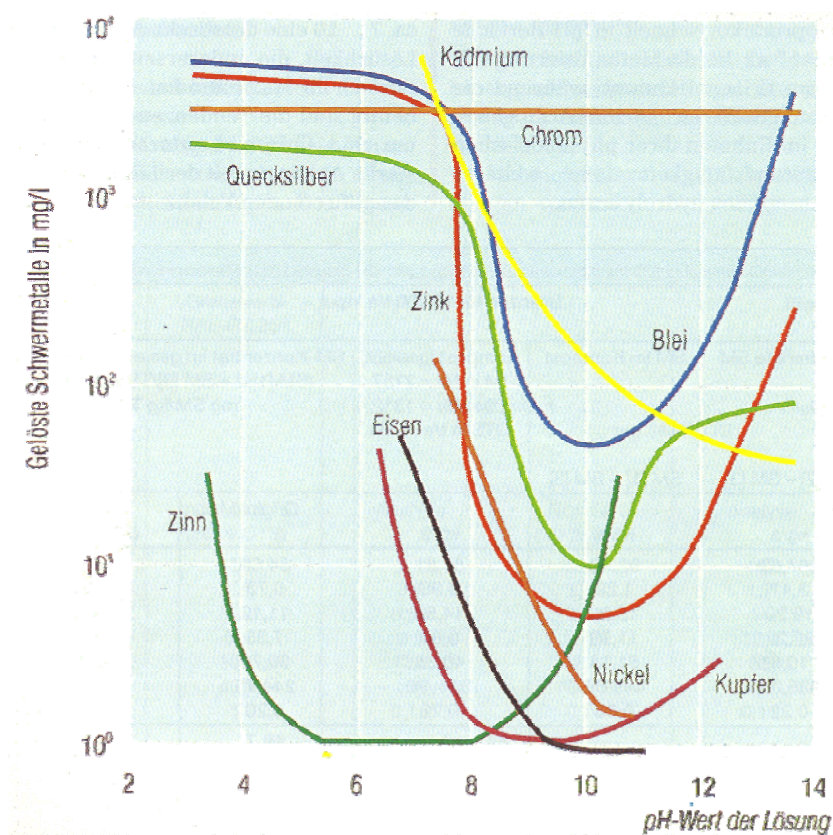


Abb. 2.3: Löslichkeiten von für die Abfallbehandlung relevanten Schwermetallen bei unterschiedlichen pH-Werten (LANGHANS, 1998)

Im Rahmen der von GALLENKEMPER et al. durchgeführten Untersuchungen wurden sowohl bei der Bioabfall- als auch bei der Restmüllvergärung bei thermophilem Temperaturniveau tendenziell höhere Schwermetallgehalte gemessen als bei Temperaturen im mesophilen Bereich. Inwieweit aber durch Maßnahmen im Bereich der Prozesssteuerung die Schwermetallbelastung und damit die Abwasserqualität beeinflusst werden kann, ist bisher unbekannt.

4 Untersuchungsprogramm

4.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Gärversuche wurden als Batchversuche in 14 Reaktoren mit folgender Grundausstattung durchgeführt:

- Reaktoren mit 10 Liter Fassungsvermögen
- alukaschierte Gassäcke zur Erfassung des entstehenden Biogases
- Reaktorbeheizung über am Reaktormantel befestigte elektrische Begleitheizungen
- Temperaturregeleinheit

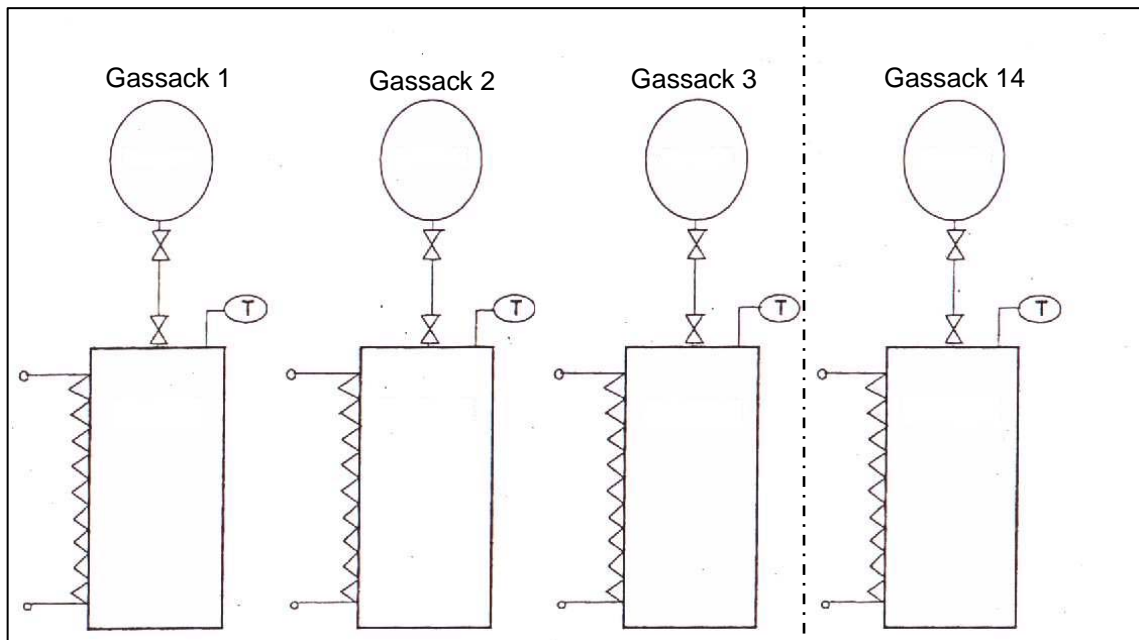


Abb. 4.1: Versuchsaufbau

4.2 Versuchsprogramm

Die Reaktoren R1 bis R6 wurden in einem sauren Milieu (pH-Werte von ca. 4,0 bis 6,0) bei mesophilem bzw. thermophilem Temperaturniveau betrieben. Es sollten die in der Hydrolysestufe von zweistufigen Anlagen vorherrschenden Milieubedingungen eingestellt werden.

Die Reaktoren R7 bis R14 (Hydrolyse und Methanisierung in einem Prozessschritt) wurden in einem neutralen bis basischen Milieu ebenfalls bei mesophilen sowie thermophilen Temperaturbereichen betrieben.

Je Reaktor wurden 4 Versuchsreihen durchgeführt. Dabei erfolgte bei den Versäuerungsreaktoren (R1 bis R6) jeweils eine komplette Entleerung und anschließende Wiederbefüllung. Die Reaktoren R7 bis R14 wurden bei der ersten Versuchsreihe ohne Impfmateriale und bei den weiteren Versuchsreihen mit Impfmateriale aus den vorherigen Ansätzen betrieben. Um eine Versäuerung zu verhindern, wurde die organische Belastung bei der Versuchsreihe 1 deutlich vermindert.

Die geringere Raumbelastung der Reaktoren R7 bis R14 im Vergleich zu den Reaktoren R1 bis R6 resultiert aus dem in den Reaktoren verbleibenden Impfmateriale.

Tab. 4.1: Raumbelastung der Versuchsreihen [kg oTS/m³]

	Reaktoren 1-6	Reaktoren 7-14
1. Versuchsansatz	96	29
2. Versuchsansatz	96	38
3. Versuchsansatz	96	46
4. Versuchsansatz	96	46

Die Versuchsdauer der einzelnen Reihen betrug mit Ausnahme von Versuchsreihe 1 21 Tage. Damit wurden die technisch üblichen Behandlungszeiten von 20 Tagen überschritten. Da bei Versuchsreihe 1 die für den Stoffumsatz erforderliche Biomasse noch nicht vorhanden war und sich die Organismen während der Gärversuche erst entwickeln mussten, wurde die Versuchsdauer auf 42 Tage verlängert. Da nach 42 Tagen keine nennenswerte Gasproduktion mehr festzustellen war und aufgrund der Konzentrationen an organischen Säuren von einer weitgehenden Stoffumsetzung auszugehen war, wurden die Versuche abgebrochen.

Tab. 4.2: Versuchseinstellungen

	Temperatur	pH- Wert	Anzahl der Versuchsansätze
Reaktor 1	35	4-4,5	4
Reaktor 2	35	4,5-5	4
Reaktor 3	35	5-6	4
Reaktor 4	55	4-4,5	4
Reaktor 5	55	4,5-5	4
Reaktor 6	55	5-6	4
Reaktor 7	35	6,8-7	4
Reaktor 8	35	7,2-7,4	4
Reaktor 9	35	7,6-7,8	4
Reaktor 10	35	8-8,2	4
Reaktor 11	55	6,8-7	4
Reaktor 12	55	7,2-7,4	4
Reaktor 13	55	7,6-7,8	4
Reaktor 14	55	8-8,2	4

Die Einstellung der pH-Werte erfolgte mit 2-molarer Salzsäure bzw. Natronlauge.

4.3 Beschreibung des Input-Materials

Die Versuchsreaktoren wurden mit Abfällen aus der Restmüllaufbereitungsanlage (RABA) in Bassum (Landkreis Diepholz) betrieben. Bei der RABA Bassum wird der angelieferte Restmüll nach einer Störstoffauslese in drei Fraktionen geteilt. Die Fraktion > 80 mm wird der thermischen Verwertung zugeführt. Die Fraktion 40 bis 80 mm wird direkt der Rotte zugegeben, so dass lediglich die Fraktion < 40 mm der Vergärung zugeführt wird (siehe Abbildung 2.2). Die eingesetzten Abfälle stammten aus der Fraktion < 40 mm.

Tab. 4.3: Zusammensetzung des eingesetzten Restmülls (DOEDENS et al 2000)

Einheit	Parameter		Zusammensetzung	
	TS- Gehalt % FS	o TS- Gehalt % TS	Anteil FS Gew.- %	Anteil TS Gew.- %
1. Papier/ Pappe	47,1	71,9	15,2	11,8
2. Textilien, Leder, Gummi	71,6	68,4	0,3	0,4
2.1 Textilien	61,2	83,6	0,2	0,2
2.2 Leder, Gummi	92,4	48,3	0,1	0,2
3. Glas	99,7	0,5	7,0	11,5
4. Kunststoffe	78,0	83,9	2,3	3,0
5. Fe- Metalle	96,9	25,1	0,4	0,6
6. NE- Metalle	63,9	48,0	0,4	0,4
7. Mineralien	86,7	7,6	6,1	8,7
8. Holz	48,9	90,1	1,3	1,1
9. Problemabfälle	97,4	11,8	0,3	0,5
10. Windeln	45,5	90,4	0,3	0,2
11. Küchenabfälle ¹⁾	56,1	44,6	64,1	59,5
12. Gartenabfälle	53,3	91,1	0,7	0,6
13. Sonstiges	60,6	66,1	1,6	1,6
Mittel/ Summe	60,4	41,7	100,0	100,0

¹⁾ nasse organische Komponenten, überwiegend Feinfraktion aus Garten- und Küchenabfall

4.4 Analytikprogramm

4.4.1 Feststoffanalysen

Der eingesetzte Restmüll (Input) der RABA Bassum wurde auf folgende Parameter analysiert:

Tab. 4.4: Feststoffanalysen

Parameter	Einheit	Analyseverfahren
TS-Gehalt	%	DIN 38414-S2
Glühverlust	%	DIN 38414-S3
Blei	mg/ kg TS	DIN 38406 E6
Cadmium	mg/ kg TS	DIN 38406 E19
Chrom	mg/ kg TS	DIN 38406 E10
Kupfer	mg/ kg TS	DIN 38406 E7
Nickel	mg/ kg TS	DIN 38406 E11
Quecksilber	mg/ kg TS	DIN 38406 E12
Zink	mg/ kg TS	DIN 38406 E8

4.4.2 Prozesswasseranalysen

Die zu analysierenden Prozesswasserproben wurden nach Abschluss der einzelnen Versuchsansätze den Reaktoren entnommen (Schöpfprobe). Es wurden sowohl die Gesamtkonzentrationen als auch die gelösten Anteile (filtriert bei 0,45 µm) gemessen. Bei der Bestimmung der Gesamtmetallkonzentrationen erfolgte vorher eine Abschöpfung der Schwimmstoffe.

Tab. 4.5: Prozesswasseranalytik

Parameter	Einheit	Analyseverfahren
Temperatur	° C	online/manuell
pH-Wert	-	DIN 38404 C5
Kupfer (Cu)	mg/l	DIN 38406 E7
Zink (Zn)	mg/l	DIN 38406 E8
Blei (Pb)	mg/l	DIN 38406 E6
Chrom (Cr)	mg/l	DIN 38406 E10
Nickel (Ni)	mg/l	DIN 38406 E11
Cadmium (Cd)	mg/l	DIN 38406 E19
Quecksilber (Hg)	mg/l	DIN 38406 E12
organische Säuren	mg/l	flüssigchromatographisch

Da die Cadmium- und Quecksilbergehalte im Prozesswasser der Versuchsreihen 1 und 2 bei allen pH-Werten unterhalb der Nachweisgrenze lagen, wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Schadstoffe sowohl im Prozesswasser als auch im Feststoff verzichtet.

4.4.3 Biogasanalysen

Das entstandene Biogas wurde sowohl mengenmäßig erfasst sowie hinsichtlich seiner Zusammensetzung untersucht:

Tab.4.6: Biogasanalysen

Parameter	Einheit	Analyseverfahren
CH ₄	Vol.-%	Airtox-Analysator
CO ₂	Vol.-%	Airtox-Analysator
O ₂	Vol.-%	Airtox-Analysator

5 Ergebnisse

5.1 Analysen zur Prozesskontrolle

5.1.1 Biogasmengen und –zusammensetzungen

Wie bereits in Kapitel 4 dargestellt, wurden zur Prozesskontrolle neben den organischen Säuren (siehe 5.1.2) die Biogasmengen und –zusammensetzungen bestimmt. Dabei wurde das entstandene Biogas in alukaschierten Gasbeuteln erfasst. Am Ende der einzelnen Batchansätze wurde im Rahmen der Gasanalyse die in den Beuteln enthaltene Gasmenge gemessen.

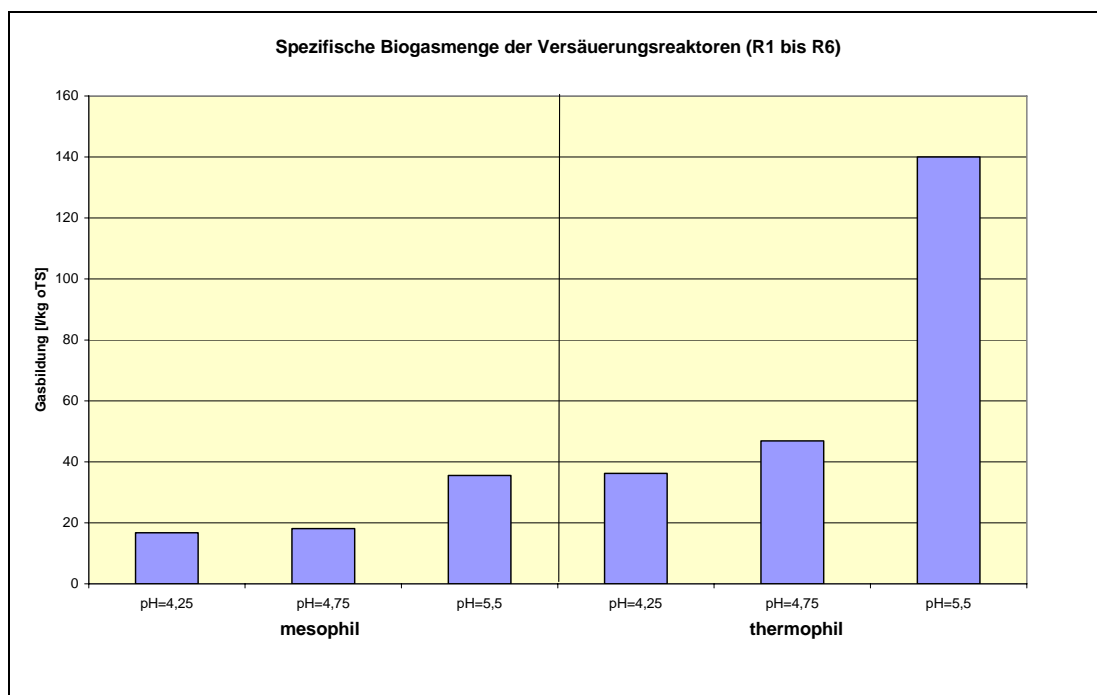


Abb. 5.1: Spezifische Biogasmenge der Versäuerungsreaktoren (R1 bis R6)

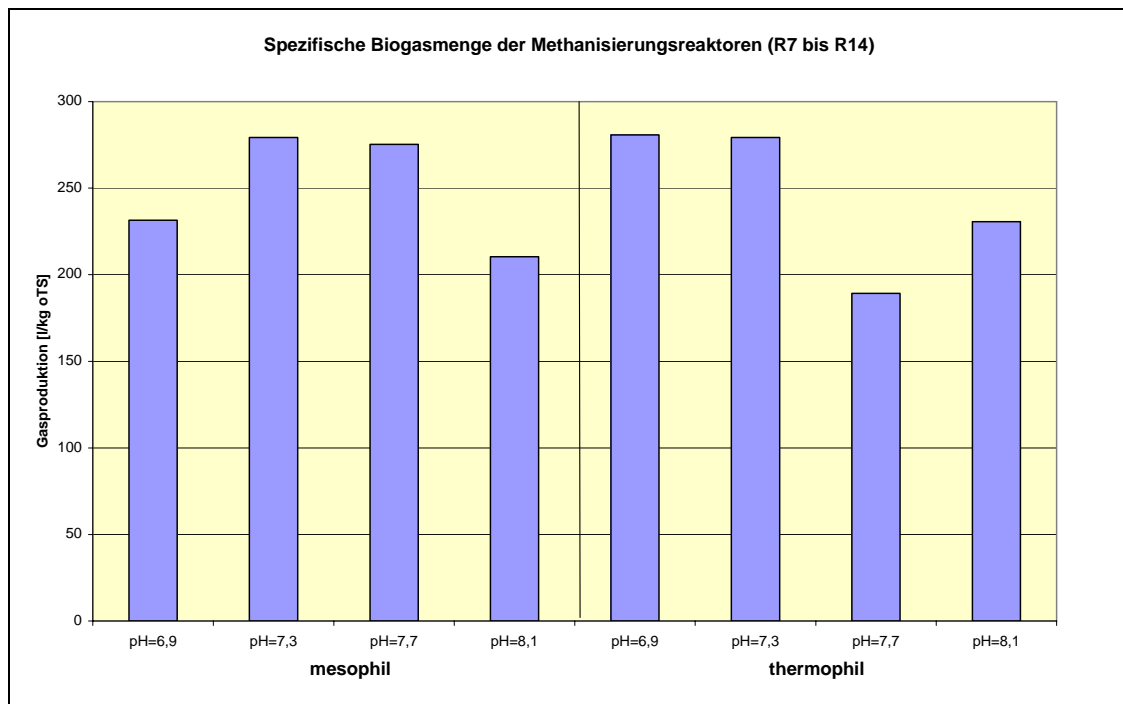


Abb. 5.2: Spezifische Biogasmenge der Methanisierungsreaktoren (R7 bis R14)

Die im Mittel pro kg zugegebener organischer Trockensubstanz erzeugte Menge an Biogas lag bei den Versäuerungsreaktoren mit Ausnahme von Reaktor 6 (pH-Wert: 5,5; thermophil) erwartungsgemäß weit unter 100 l/kg oTS. In Reaktor 6 erfolgte bereits eine teilweise Umsetzung der organischen Säuren zu Biogas. Dies korreliert mit den geringeren Konzentrationen an organischen Säuren (siehe Abb. 5.5).

In den Methanisierungsreaktoren wurden ca. 200 bis 280 l/kg oTS Biogas erzeugt. Dieser Wert liegt unterhalb der sowohl im Rahmen von eigenen Untersuchungen (GALLENKEMPER et al., 1998) erreichten als auch von anderen Autoren (KETELSEN, 1994; KAENDLER, 1998) angegebenen spezifischen Biogasmengen von ca. 350 bis 600 l/kg oTS. Die relativ geringen Biogasmengen können auf das sehr heterogene Inputmaterial und eine dafür möglicherweise zu geringe Probenzahl zurückgeführt werden. So ergab die Bestimmung der oTS-Gehalte aus vier Stichproben des Inputmaterials einen mittleren oTS-Gehalt von 64 %. Im Vergleich dazu liegt der mittlere oTS-Gehalt des Materials nach Angaben der Betreiber der RABA Bassum bei 40 %.

In den folgenden Abbildungen sind die mittleren Biogaszusammensetzungen (Mittelwerte der Batchansätze der jeweiligen Reaktoren) der mesophilen und thermophilen Reaktoren dargestellt.

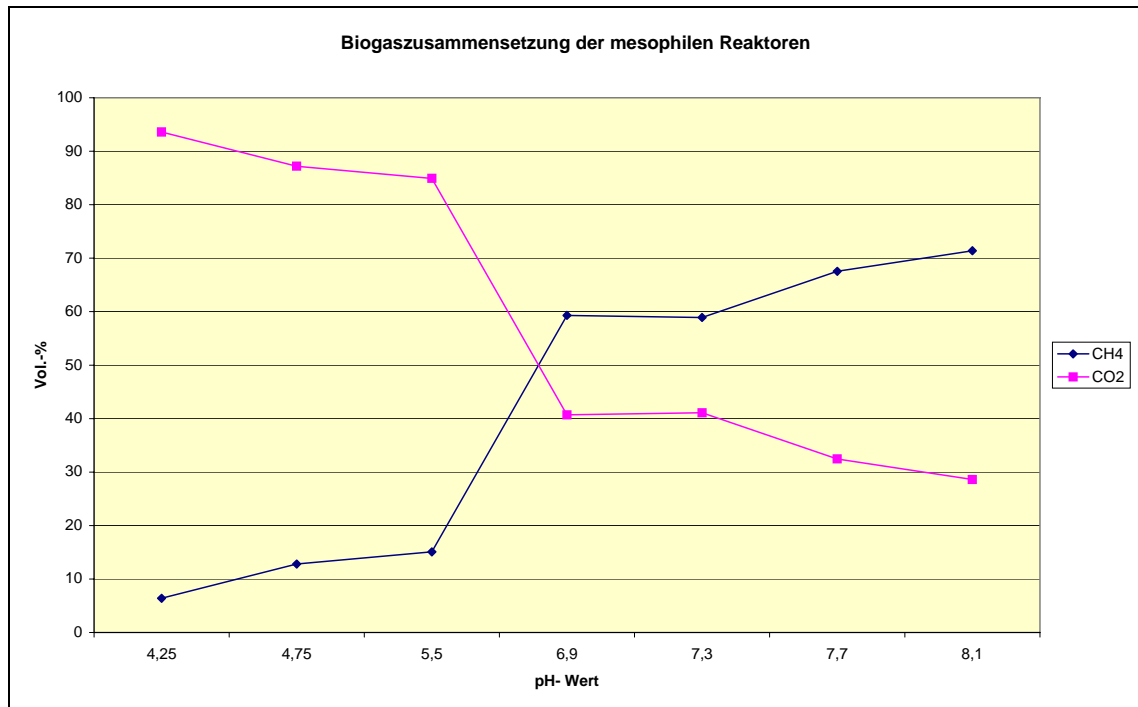


Abb. 5.3: Biogaszusammensetzung der mesophilen Reaktoren

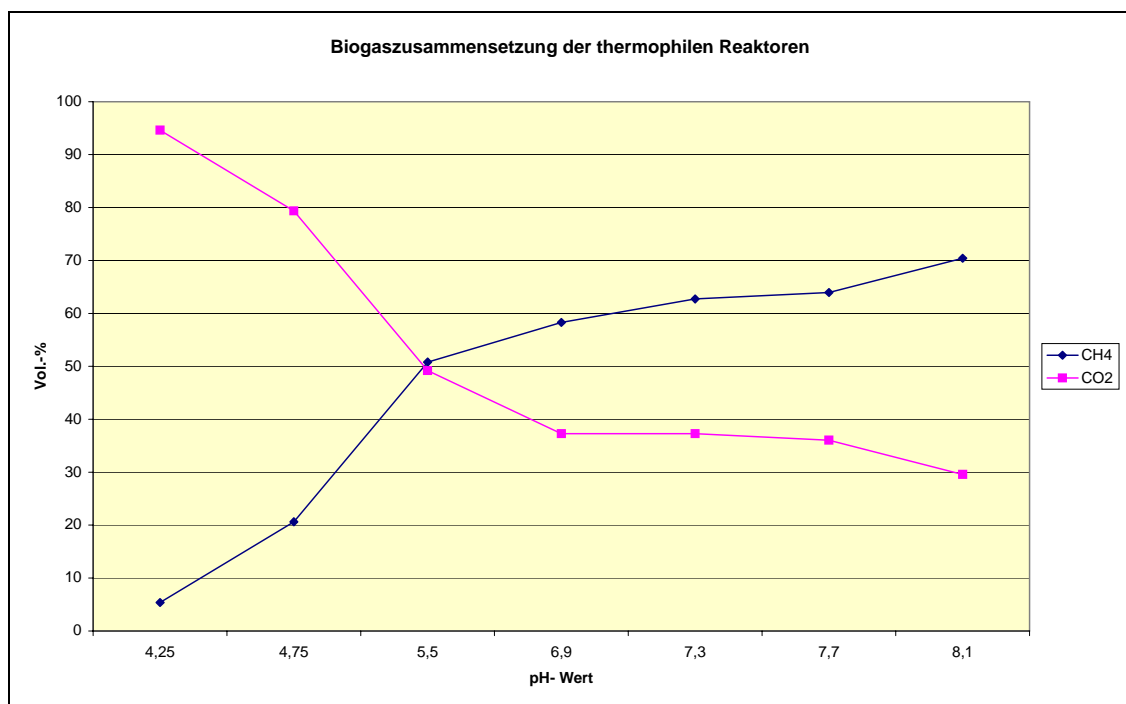


Abb. 5.4: Biogaszusammensetzung der thermophilen Reaktoren

Anhand der Abbildungen wird deutlich, dass bei den Versäuerungsreaktoren (pH-Wert < 6,8) nur eine sehr geringe Umsetzung der organischen Stoffe zu Methan erfolgte. Ab pH-Wert $\geq 6,8$ lagen die Methankonzentrationen des in den Gasbeuteln gesammelten Biogases bei über 50 % und damit in einem für Abfallvergärungsanlagen üblichen Bereich.

5.1.2 Organische Säuren

Ein Gradmesser für die Stabilität des Faulprozesses (Hydrolyse und Methanisierung) ist die Konzentration an organischen Säuren. Steigt die Konzentration einer oder mehrerer Säuren an, ist dies ein Hinweis auf einen gestörten Faulungsprozess, da die für den Abbau der Säuren verantwortlichen Bakterien gehemmt sind (CHRIST, 1999). Maßgebend für die von den methanogenen Mikroorganismen verwertbaren, organischen Säuren ist der undissoziierte Anteil der Essigsäure (WITTY et al., 1985, zit. in: CHRIST, 1999), der mit sinkendem pH-Wert im Reaktor steigt. Gleichzeitig erhöht sich dabei aber auch der undissoziierte und als toxisch vermutete Anteil der Propionsäure (KROISS, 1986).

LOLL (1983) schlägt als maximale Konzentration 300 mg/l an Essigsäure zur Charakterisierung eines gut ausgefaulten Klärschlammes vor. KAPP (1984) bezeichnet einen Faulschlamm mit einer Essigsäurekonzentration unter 1.000 mg/l bereits als gut stabilisiert, während DICHTL und ECK-DÜPONT (1986) einen Wert von maximal 200 mg/l als gesicherten Stabilitätskennwert ansehen. Grundsätzlich kann der Gehalt an Essigsäure, oder besser noch an gesamten organischen Säuren, als der am besten geeignete Kennwert zur Beurteilung anaerob stabilisierter Schlämme (DICHTL, ECK-DÜPONT, 1986, zit. in: CHRIST, 1999) herangezogen werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden nach Abschluss der einzelnen Batchversuche die Konzentrationen an organischen Säuren, gemessen als Essigsäureäquivalent, bestimmt.

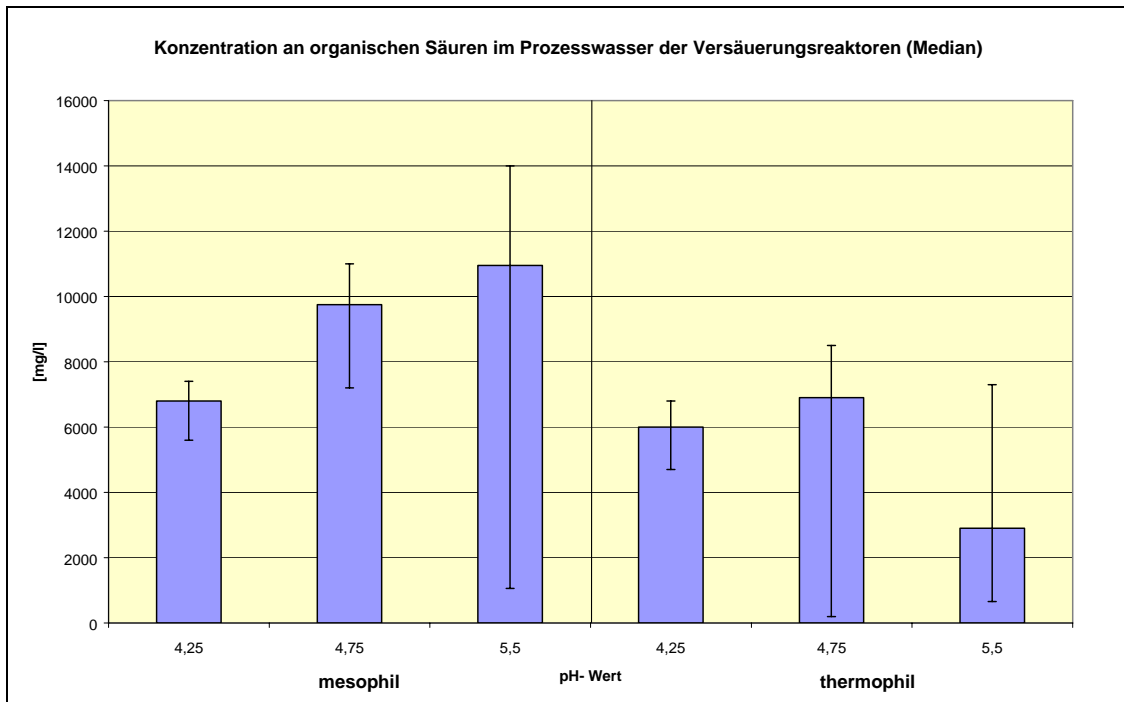


Abb. 5.5: Konzentration an organischen Säuren im Prozesswasser der Versäuerungsreaktoren (R1 bis R6)

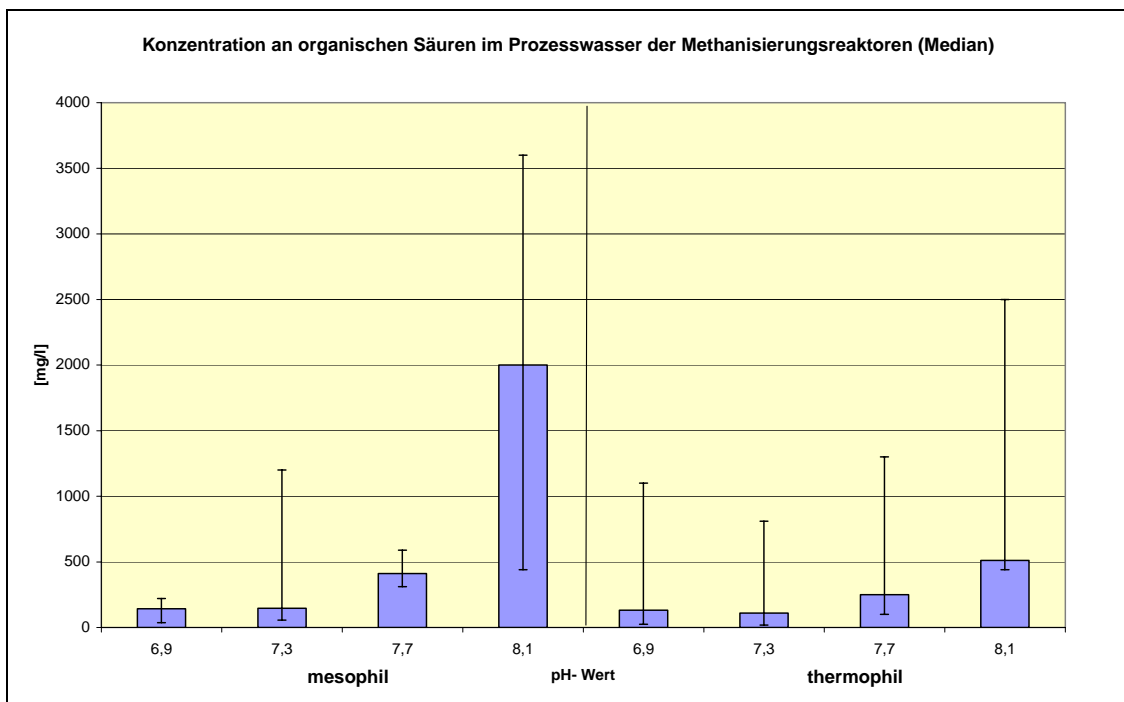


Abb. 5.6: Konzentration an organischen Säuren im Prozesswasser der Methanisierungsreaktoren (R7 bis R14)

Die hohen Konzentrationen an organischen Säuren im Prozesswasser der Versäuerungsreaktoren (R1 bis R6) sind auf die bei pH-Werten unter 6,8 stark gehemmte Methanisierung zurückzuführen. Bei den Methanisierungsreaktoren (R7 bis R14) lag der Gehalt an organischen Säuren mit Ausnahme der Reaktoren R10 (pH-Wert: 8,1; mesophil) und R14 (pH-Wert: 8,1; thermophil) i.d.R. im Bereich unter 500 mg/l. Bei diesen Reaktoren ist deshalb von einem weitgehenden Umsatz der organischen Stoffe auszugehen. Bei den vereinzelt aufgetretenen höheren Gehalten an organischen Säuren muss davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung der Säuren in Biogas nicht komplett abgeschlossen war. In den Reaktoren R10 und R14 sind aufgrund des hohen pH-Wertes vermutlich bereits Hemmungen der Methanbakterien aufgetreten.

5.2 Feststoffanalysen

Zur Aufrechterhaltung der Lebensfunktion und zum Aufbau neuer Zellsubstanz benötigen die Organismen geeignete Substrate, aus denen sie die zum Überleben notwendige Energie beziehen. Die wesentlichen organischen Inhaltsstoffe lassen sich unterteilen in Kohlenhydrate, Proteine und Fette. Für die mikrobielle Umsetzung dieser organischen Substanzen sind eine Vielzahl von Stoffen wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Selen und verschiedene Metalle (Eisen, Zink, Nickel) erforderlich.

Die Substratzusammensetzung hat sowohl einen maßgeblichen Einfluß auf die Entwicklung der Biozönose im Prozess als auch unmittelbar auf die Zusammensetzung der entstehenden Stoffwechselprodukte.

Von den eingesetzten Abfällen wurden regelmäßig der TR- und der oTR-Gehalt (gemessen als GV) sowie die relevanten Schwermetalle bestimmt.

Tab. 5.1: Eigenschaften des eingesetzten Abfalls

Parameter	Einheit	Min.	Median	Mittel.	Max.
TS- Gehalt	%	54	59	59	64
Glühverlust	%	56	64	64	72
Blei	mg/ kg TS	48	60	62	82
Chrom	mg/ kg TS	26	56	142	430
Kupfer	mg/ kg TS	31	235	1.825	6.800
Nickel	mg/ kg TS	6	14	23	59
Zink	mg/ kg TS	170	310	433	940

5.3 Schwermetallgehalte im Prozesswasser der Gärreaktoren

5.3.1 Blei

Die im Prozesswasser gemessenen Konzentrationen an gelöstem Blei sind für die weitere Abwasserbehandlung unbedeutend. Gemäß LANGHANS (1998) können bei den untersuchten pH-Werten (pH-Wert < 8,5) aufgrund des Löslichkeitsverhaltens über 1 mg Blei pro Liter gelöst vorliegen. Erst ab Konzentrationen über 1 mg/l sind Ausfällungen von Blei zu erwarten. Die Untersuchungen im Rahmen des Projektes ergaben Bleikonzentrationen deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze. Vergleicht man die gemessenen Konzentrationen mit dem Grenzwert von 0,5 mg/l gemäß Anhang 23 AbwV, so wird deutlich, dass die gelöst vorliegenden Bleigehalte nicht weiter beachtet werden müssen. Selbst bei einer in Folge der Prozesswasserkreislaufführung eintretenden Aufkonzentrierung sind die Konzentrationen an gelöstem Blei unbedeutend.

Im Prozesswasser der Versäuerungsreaktoren wurden insbesondere bei mesophiler Betriebsweise deutlich höherer Konzentrationen gemessen. In Relation zu dem o. g. Grenzwert sind diese aber ebenfalls nicht weiter beachtenswert.

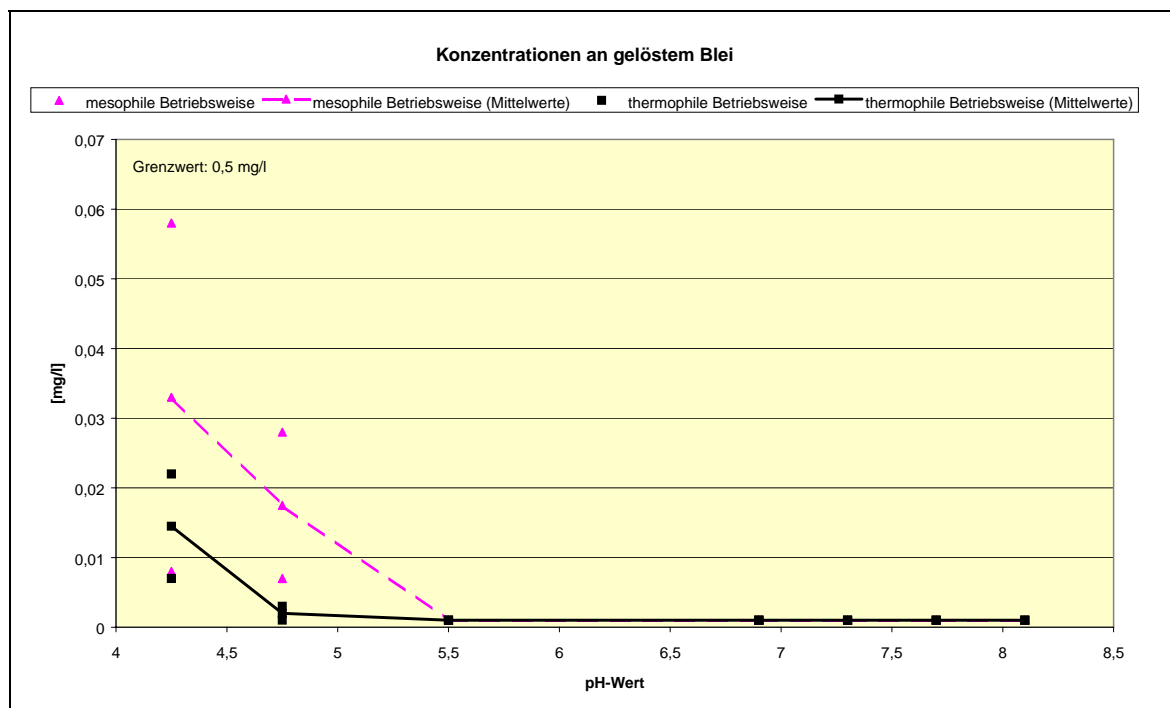


Abb. 5.7: Konzentrationen an gelöstem Blei

5.3.2 Chrom

Im Gegensatz zu den Bleikonzentrationen sind die Konzentrationen an gelöstem Chrom für die weitere Abwasserbehandlung von Bedeutung. Wie anhand Abbildung 5.8 zu erkennen, nimmt der Gehalt an im Prozesswasser gelöst vorliegendem Chrom ab pH-Wert > ca. 7,0 deutlich zu. So wurden bei thermophiler Betriebsweise bei pH-Wert = ca. 7,5 Konzentrationen oberhalb des Grenzwertes von 0,5 mg/l gemessen. Bei den mesophil betriebenen Reaktoren wurde ebenfalls ein Anstieg festgestellt, wobei dieser im Vergleich zur thermophilen Betriebsweise deutlich geringer ausfiel.

Gemäß Langhans (1998) liegt die Löslichkeitsgrenze für Chrom unabhängig vom pH-Wert bei 2 bis 5 g/l und damit deutlich oberhalb der im Rahmen der Versuche gemessenen Konzentrationen. Bei einer Kreislaufführung des Prozesswassers und der dadurch zu erwartenden Aufkonzentrierung sind somit Konzentrationen an gelöstem Chrom deutlich oberhalb des Grenzwertes (Anhang 23, AbwV) möglich.

Auf Grundlage der gemessenen Chromkonzentrationen sollten die Vergärungsprozesse möglichst so betrieben werden, dass sich ein pH-Wert im Bereich von ca. 7,0 einstellt. Bei höheren pH-Werten kann es insbesondere bei thermophiler Betriebsweise und Prozesswasserkreislaufführung zu deutlich erhöhten Konzentrationen an gelöstem Chrom kommen.

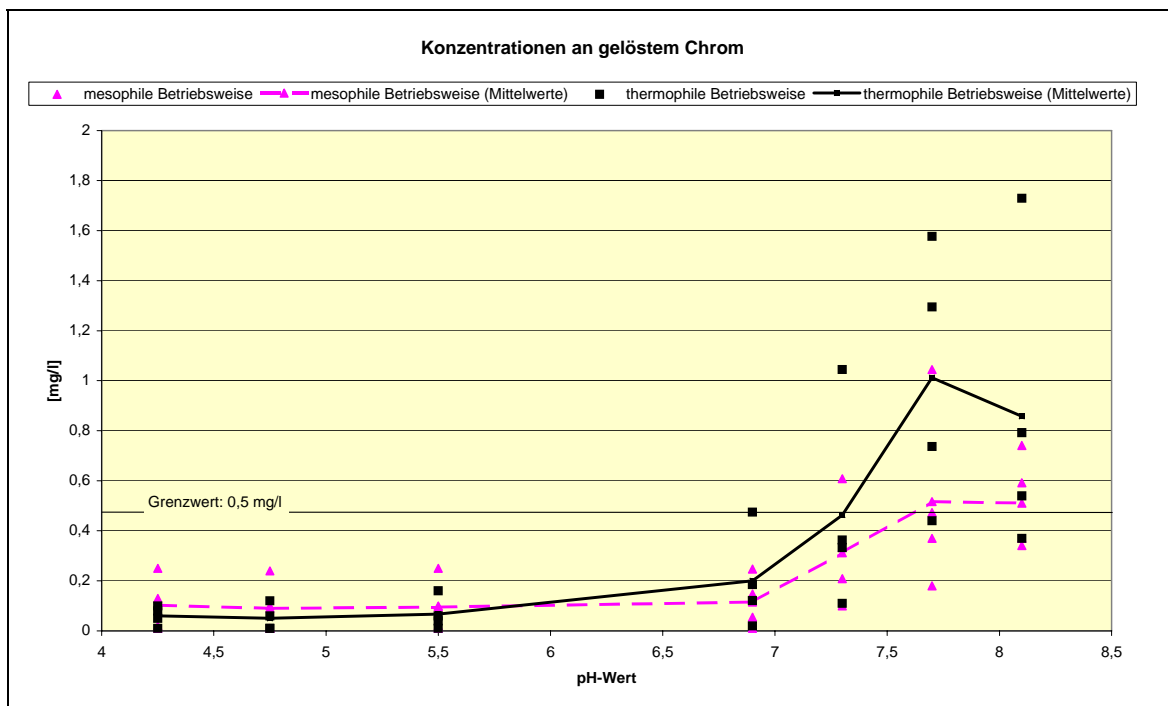


Abb. 5.8: Konzentrationen an gelöstem Chrom

5.3.3 Kupfer

Die im Prozesswasser gemessenen Konzentrationen an gelöstem Kupfer lagen deutlich unterhalb des Grenzwertes für Kupfer von 0,5 mg/l gemäß Anhang 23, AbwV. Eine Überschreitung des Grenzwertes durch gelöste Kupferkonzentrationen ist auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse nur bei Abfällen mit hohen Kupfergehalten und einer erhöhten Prozesswasserkreislaufführung zu erwarten. Sowohl bei thermophiler als auch bei mesophiler Betriebsweise nehmen die gelöst vorliegenden Kupfergehalte ab pH-Werten von ca. 7,0 stetig zu. Dies bedeutet, dass insbesondere bei der Vergärung von Abfällen mit erhöhten Kupferkonzentrationen sich eine pH-Wert-Einstellung von ca. 7,0 positiv auf die weitere Abwasserbehandlung auswirkt.

Im Versäuerungsbereich wurden nur im Prozesswasser der mesophil betriebenen Reaktoren höhere Kupferkonzentrationen gemessen. Dies würde bedeuten, dass bei mesophiler Betriebsweise ein höherer Anteil des Kupfers über die wässrige Phase dem Feststoff entzogen werden kann.

Vergleicht man die gemessenen Konzentrationen an gelöstem Kupfer mit den Löslichkeitskurven von LANGHANS (1998), so werden die Löslichkeitswerte ebenfalls deutlich unterschritten. Gemäß LANGHANS nimmt die Löslichkeit für Kupfer bei pH-Werten von ca. 8,5 bis 9,5 deutlich ab und liegt bei Werten von ca. 1 mg/l. Im für die Vergärung relevanten pH-Wert-Bereich von ca. 6,8 bis 7,5 gibt LANGHANS allerdings Löslichkeiten von bis zu 10 mg/l an.

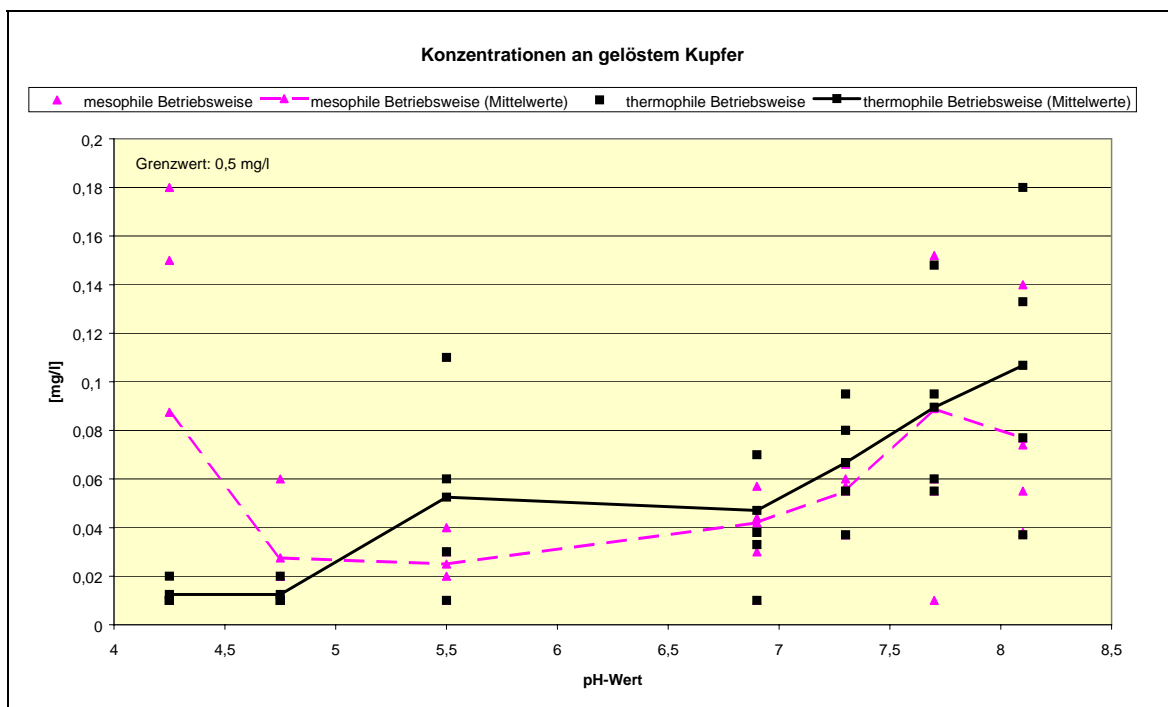


Abb. 5.9: Konzentrationen an gelöstem Kupfer

5.3.4 Nickel

Bei Nickel liegt insbesondere im Versäuerungsbereich ein höherer Anteil gelöst vor. Der Grenzwert von 1,0 mg/l gemäß Anhang 23 AbwV wurde bei keiner Prozesseinstellung erreicht. Im für die einstufige Vergärung relevanten pH-Wert-Bereich sind nur für Abfälle mit hohen Nickelgehalten sowie einer Prozesswasserkreislaufführung und der damit verbundenen Aufkonzentrierung Konzentrationen an gelöstem Nickel bis in den Bereich des Grenzwertes möglich.

Wie bei den anderen Schwermetallen liegen auch bei Nickel im Versäuerungsbereich die Konzentrationen der mesophil betriebenen Reaktoren oberhalb der Konzentrationen im Prozesswasser bei thermophiler Betriebsweise. Im für die Methanisierung relevanten Temperaturbereich wurden dagegen im Prozesswasser der thermophilen Reaktoren höhere Konzentrationen gemessen.

LANGHANS gibt für Nickel bei pH-Werten < ca. 8,0 Löslichkeiten > 10 mg/l an. Dies bedeutet, dass auch beim Nickel die maximale Löslichkeit deutlich unterschritten wird.

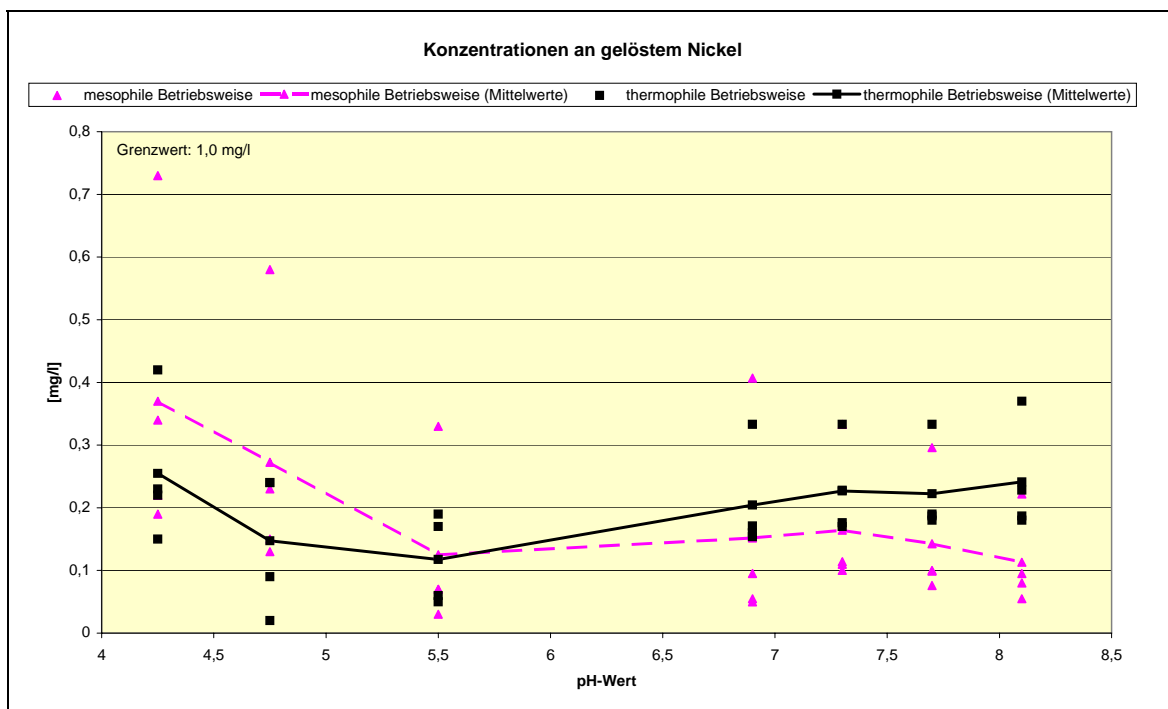


Abb. 5.10: Konzentrationen an gelöstem Nickel

5.3.5 Zink

Die gelöst vorliegenden Zinkkonzentrationen haben ein deutliches Maximum im sauren pH-Wert-Bereich. Nach Durchlaufen eines Minimums steigen die Konzentrationen ab pH-Wert = ca. 7,0 wieder geringfügig an. Im für die Methanisierung relevanten pH-Wert-Bereich sind die im Prozesswasser der thermophil betriebenen Reaktoren gemessenen Zinkkonzentrationen höher als die Zinkkonzentrationen bei mesophiler Betriebsweise. Der Grenzwert von 2,0 mg/l gemäß Anhang 23, AbwV, wurde nur im sauren Milieu überschritten. Bei pH-Werten von 6,8 bis 7,5 lagen die Konzentrationen von gelöstem Zink deutlich unterhalb des Grenzwertes, so dass auch bei einer Prozesswasserkreislaufführung keine Überschreitung des Grenzwertes zu erwarten ist. Die von LANGHANS (1998) angegebenen Löslichkeiten für Zink liegen bei pH-Werten bis 8 bei 10 mg/l und darüber. Dies bedeutet, dass auch bei Abfällen mit erhöhten Zinkgehalten Ausfällungen von Zink nicht zu erwarten sind.

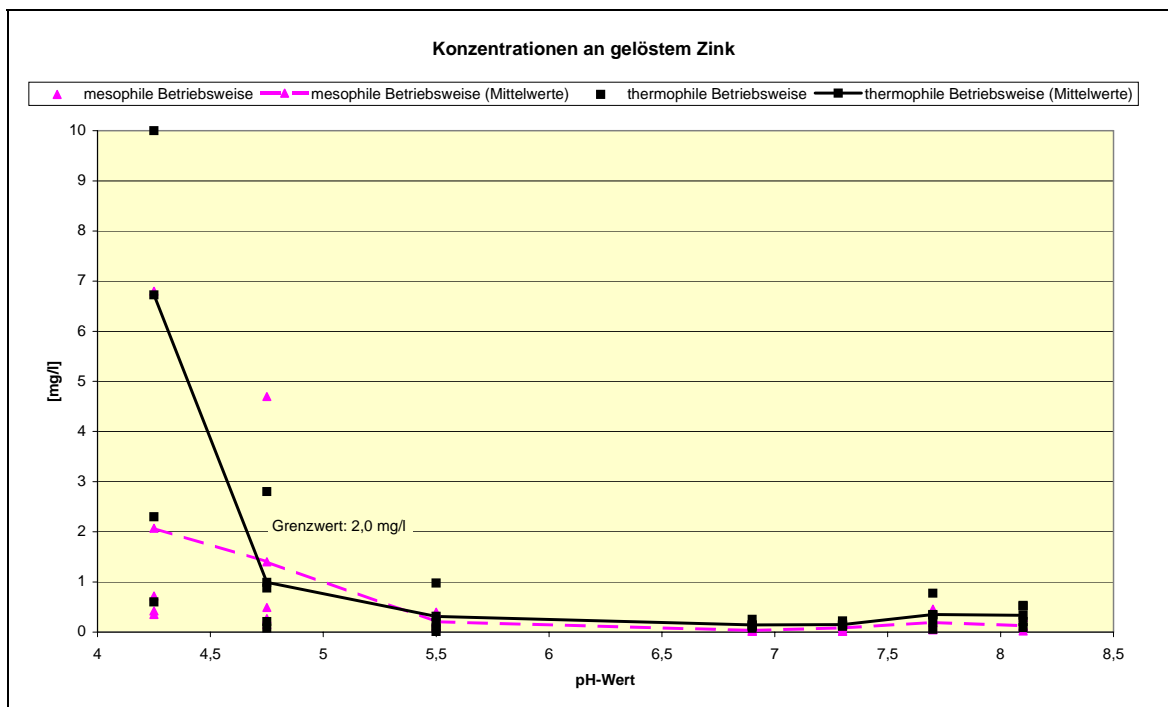


Abb. 5.11: Konzentrationen an gelöstem Zink

5.4 Anteil der gelöst vorliegenden Schwermetalle an den Gesamtkonzentrationen

5.4.1 Blei

Das Schwermetall Blei liegt nur zu einem sehr geringen Anteil gelöst im Prozesswasser der Vergärungsprozesse vor. So lag der gelöst vorliegende Anteil im sauren pH-Wert-Bereich bei ca. 1 % und sank im neutralen bis basischen Bereich auf unter 0,5 %. Für eine Abwasserbehandlung bedeutet dies, dass eine ggf. erforderliche Verminderung der Bleigehalte nahezu ausschließlich durch einen Rückhalt der enthaltenen Feststoffe erreicht werden kann.

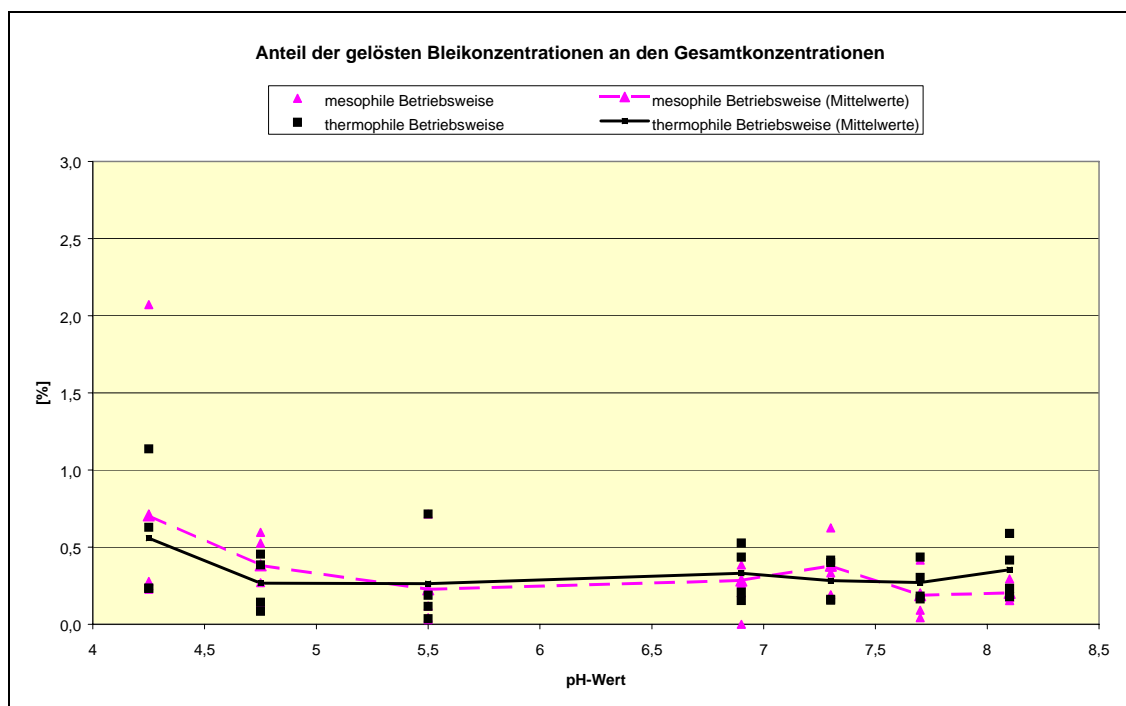


Abb. 5.12: Anteil der gelösten Bleikonzentrationen an den Gesamtleikonzentrationen

5.4.2 Chrom

Im Vergleich zum Blei ist der gelöst vorliegende Anteil des Chroms an den Gesamtchromgehalten im Prozesswasser deutlich höher. Während im sauren pH-Wert-Bereich ebenfalls Anteile kleiner 5% gelöst vorliegen, wurden im Rahmen der Untersuchungen im neutralen bis basischen pH-Wert-Bereich Anteile von bis zu 50% bei einem Mittelwert von ca. 30% für die thermophile Betriebsweise festgestellt. Bei den mesophil betriebenen Reaktoren lag der gelöst vorliegende Anteil deutlich niedriger bei im Mittel ca. 15%.

Für eine ggf. erforderliche Abwasserbehandlung bedeutet das, dass auch bei einem weitgehenden Rückhalt der Feststoffe erhöhte Chromkonzentrationen auftreten können, wodurch umfangreichere Maßnahmen erforderlich würden.

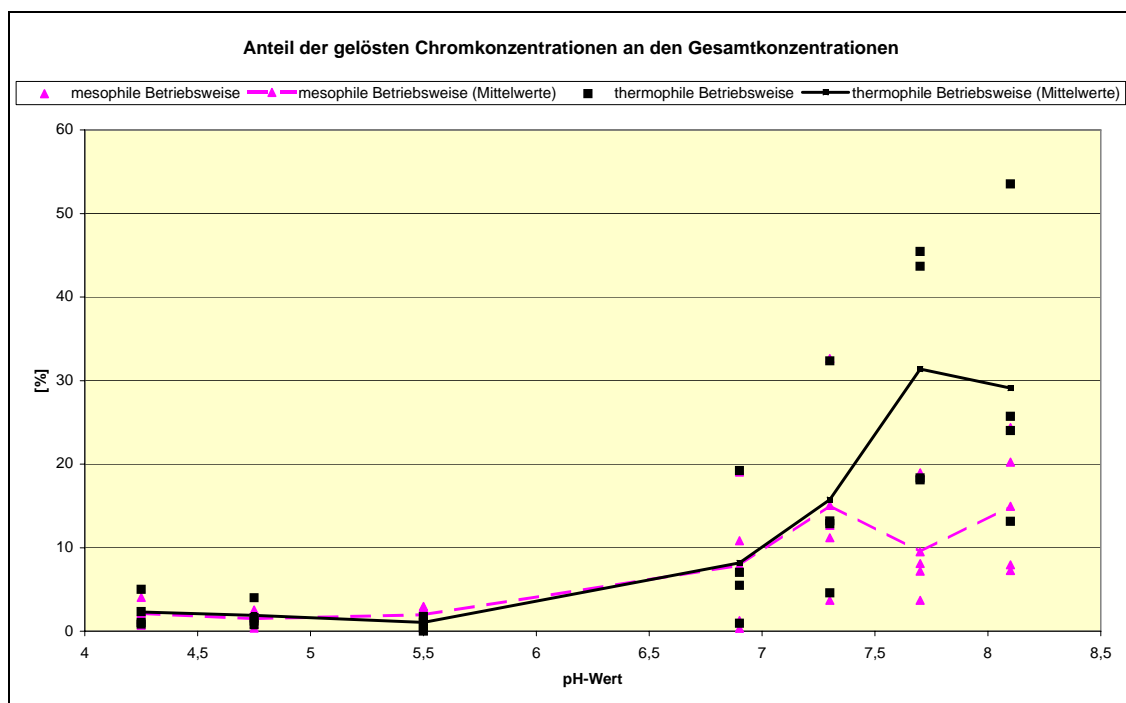


Abb. 5.13: Anteil der gelösten Chromkonzentrationen an den Gesamtchromkonzentrationen

5.4.3 Kupfer

Von den im Rahmen der Versuche im Prozesswasser gemessenen Kupferkonzentrationen lagen maximal ca. 6 % gelöst vor. Im sauren pH-Wert-Bereich betrug der gelöste Anteil teilweise unter 1 %. Im für die Methanisierung relevanten pH-Wert-Bereich wurden Anteile von 1 bis 2 % gemessen, wobei der gelöst vorliegende Anteil bei thermophiler Betriebsführung geringfügig oberhalb des entsprechenden Anteils bei mesophiler Betriebsweise lag.

Für die Abwasserbehandlung bedeutet dies, dass eine Verminderung von Kupfer im Prozesswasser von Restabfallvergärungsanlagen i.d.R. durch einen weitgehenden Rückhalt der abfiltrierbaren Stoffe erreicht werden kann.

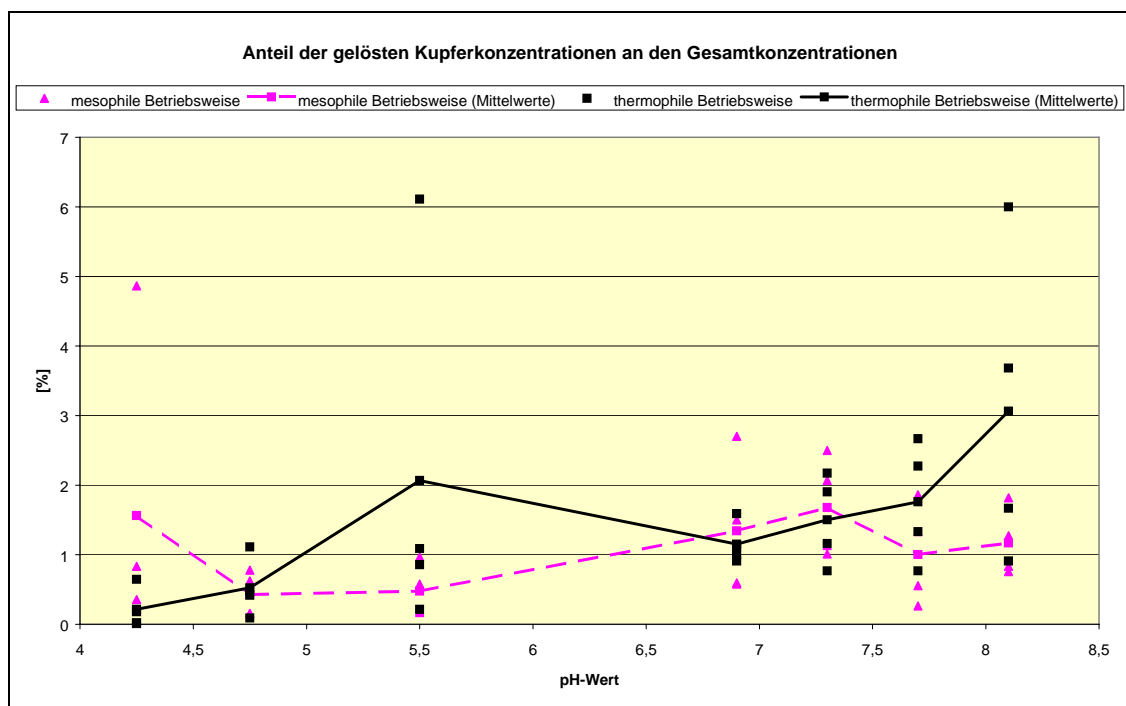


Abb. 5.14: Anteil der gelösten Kupferkonzentrationen an den Gesamtkupferkonzentrationen

5.4.4 Nickel

Die im Prozesswasser gemessenen Nickelkonzentrationen ergaben, dass Nickel im Mittel zu 20 bis 40 % gelöst vorliegt. Eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert war nicht festzustellen, wobei die gelöst vorliegenden Anteile der mesophilen Reaktoren im sauren pH-Wert-Bereich geringfügig höher lagen. Wie auch bei den anderen Schwermetallen ist bei neutralen bis basischen pH-Werten der gelöst vorliegende Anteil bei thermophiler Betriebsweise höher als bei mesophiler.

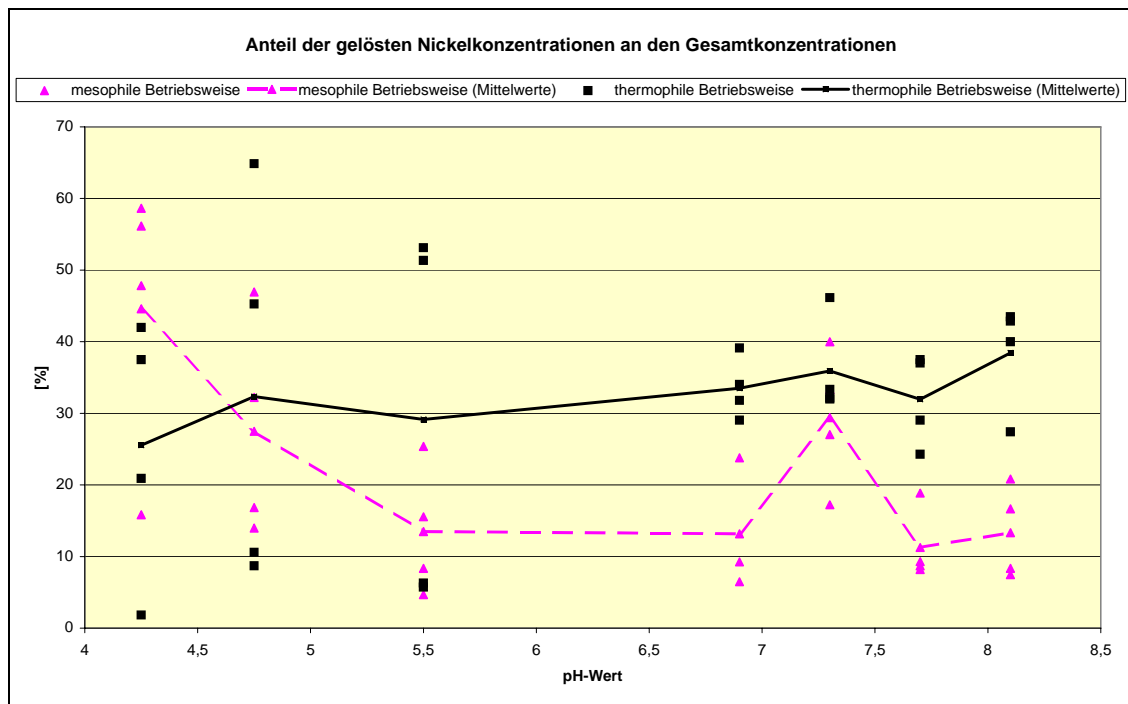


Abb. 5.15: Anteil der gelösten Nickelkonzentrationen an den Gesamtnickelkonzentrationen

5.4.5 Zink

Das Schwermetall Zink liegt im Prozesswasser nur zu einem Anteil von kleiner 10 % gelöst vor. Im für die Methanisierung relevanten pH-Wert-Bereich lag der im Rahmen der Versuche gemessene Anteil sogar unter 5 %. Dies bedeutet, dass der Rückhalt von Zink im Rahmen einer Abwasserbehandlung über eine Verminderung der Feststoffe erfolgen muss.

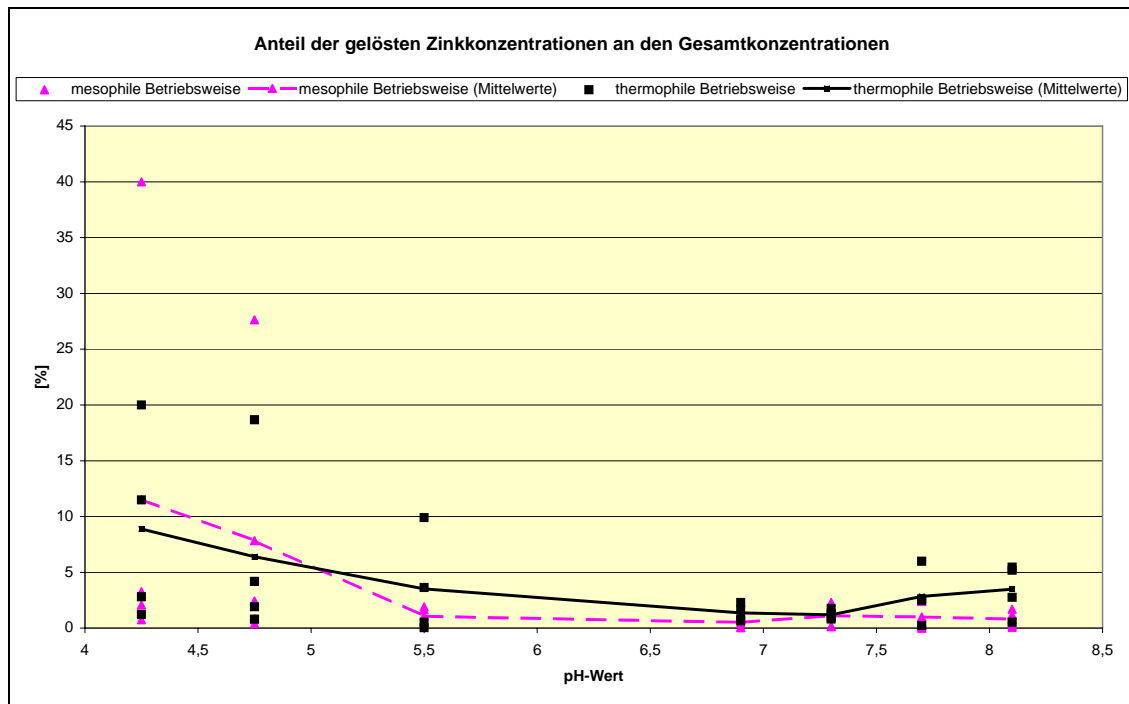


Abb. 5.16: Anteil der gelösten Zinkkonzentrationen an den Gesamtzinkkonzentrationen

6 Zusammenfassung und Fazit

Mit der Verabschiedung der Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (AbfAbIV) am 20.02.2001 werden zukünftig neben der Verbrennung auch mechanisch-biologische Verfahren, insbesondere Rotte- und Vergärungsverfahren, bei der Vorbehandlung von Abfällen vor einer Deponierung zum Einsatz kommen. Insbesondere die Vergärung von Restabfällen wird zukünftig an Bedeutung gewinnen. So sind bei den in NRW in der Umsetzung befindlichen mechanisch-biologischen Restabfallbehandlungsanlagen (u.a. Münster, Minden-Lübecke) Vergärungsstufen als wesentliche Komponenten vorgesehen, wobei je nach Verfahrenstechnik eine Vollstrom- oder Teilstromvergärung des biologisch zu behandelnden Abfalls erfolgt.

Mit dem ebenfalls am 20.02.2001 verabschiedeten Anhang 23 der Abwasserverordnung (AbwV), welcher die Anforderungen an die Einleitung von Abwässern aus Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen festsetzt, werden die Abwässer aus mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen aufgrund der Belastung vor einer Einleitung behandelt werden müssen.

Da zur Abwasserproblematik bei Restabfallvergärungsanlagen bisher nur geringe Kenntnisse vorliegen, sollten im Rahmen dieses vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) des Landes NRW geförderten Projektes Untersuchungen zu Schwermetallgehalten in Abwässern von Restabfallvergärungsanlagen durchgeführt werden.

Für die Untersuchung wurden 14 Batch-Reaktoren mit 10 Litern Nutzinhalt bei unterschiedlichen pH-Werten im mesophilen sowie thermophilen Temperaturbereich betrieben (TR-Gehalt ca. 15 %). Jeder der Reaktoren wurde viermal beschickt; die Verweildauer der Restabfälle betrug mit Ausnahme der Versuchsreihe 1 jeweils 21 Tage, um so die technisch üblichen Behandlungszeiten von 20 Tagen sicher einzuhalten.

Sechs Reaktoren wurden in einem sauren Milieu (pH-Werte von ca. 4,0 bis 6,0) bei mesophilem bzw. thermophilem Temperaturniveau betrieben. Es wurden die in der Hydrolysestufe von zweistufigen Anlagen vorherrschenden Milieubedingungen eingestellt.

Acht Reaktoren wurden in einem neutralen bis basischen Milieu (pH-Werte von ca. 6,8 bis 8,2) ebenfalls bei mesophilen sowie thermophilen Temperaturbereichen betrieben.

Die Versuchsreaktoren wurden mit Abfällen (Fraktion unter 40 mm) aus der Restmüllaufbereitungsanlage (RABA) in Bassum (Landkreis Diepholz) beschickt.

Der in den Reaktoren eingebaute Restabfall hatte einen TS-Gehalt von durchschnittlich 59 % und einen Glühverlust von 64 %.

In den Methanisierungsreaktoren wurden ca. 200 bis 280 l/kg oTS Biogas erzeugt. Dieser Wert liegt unterhalb der sowohl im Rahmen von eigenen Untersuchungen (GALLENKEMPER et al., 1998) erreichten als auch von anderen Autoren (KETELSEN, 1994; KAENDLER, 1998) angegebenen spezifischen Biogasmengen von ca. 350 bis 600 l/kg oTS. Die geringen Biogasmengen können auf das sehr heterogene Inputmaterial und eine dafür zu geringe Probenzahl zurückgeführt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die folgenden Konzentrationen an gelöst vorliegenden Schwermetallen in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur gemessen:

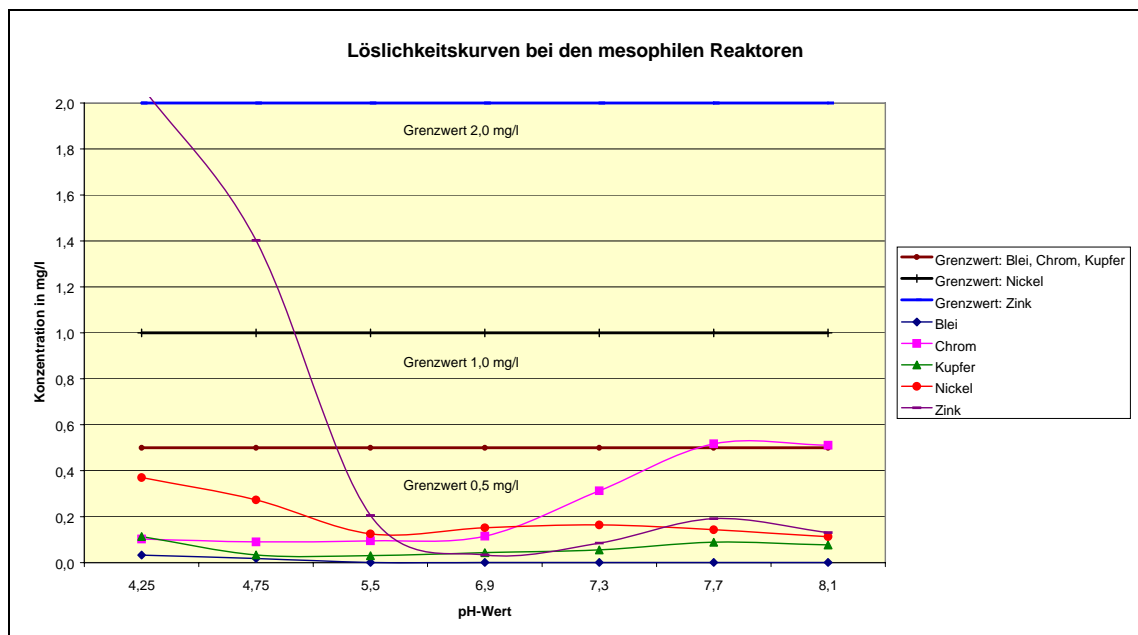


Abb. 6.1: Löslichkeitskurve der Schwermetalle im mesophilen Temperaturbereich in mg/l

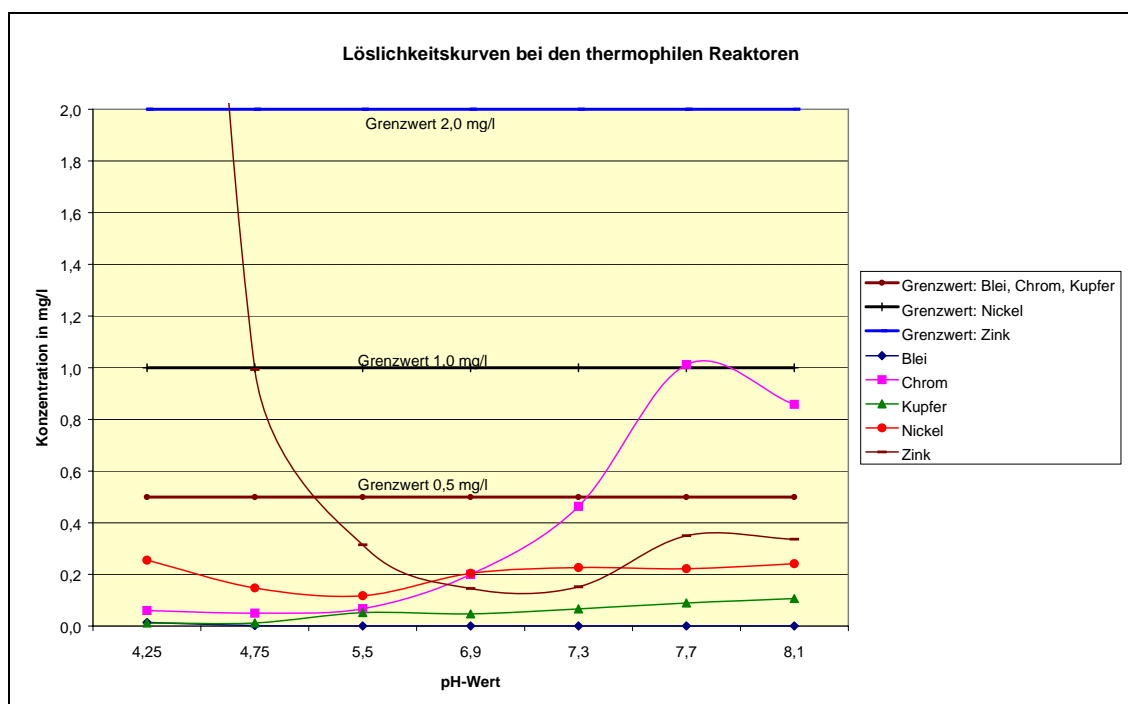


Abb. 6.2: Löslichkeitskurve der Schwermetalle im thermophilen Temperaturbereich in mg/l

Die wesentlichen Ergebnisse des Projektes sind:

- Der im Prozesswasser gelöst vorliegende Anteil ist sowohl vom pH-Wert als auch von der Prozesstemperatur abhängig.
- Die höchsten Konzentrationen an gelösten Schwermetallen wurden im sauren Milieu sowie im basischen Bereich bei pH-Werten über 7,5 gemessen.
- Während bei pH-Werten unter 5 i.d.R. im Prozesswasser der mesophilen Reaktoren die höheren Konzentrationen gemessen wurden, waren im für die Methanisierung relevanten neutralen bis basischen pH-Wert-Bereich die Konzentrationen der thermophilen Prozesse höher.
- Eine Überschreitung der Grenzwerte gemäß Anhang 23, AbwV, durch die gelöst vorliegenden Anteile der Schwermetalle war ausschließlich bei Chrom festzustellen.
- Da die im Prozesswasser gelöst vorliegenden Schwermetallgehalte im Bereich von pH-Wert 7 bis 8 teilweise deutlich zunehmen, sollte durch die Prozesssteuerung der pH-Wert im neutralen Bereich eingestellt werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die im Rahmen des Projektes untersuchten Schwermetalle mit Ausnahme von Chrom und Nickel im Wesentlichen partikulär gebunden vorliegen. Selbst bei einer in Folge einer Prozesswasserkreislaufführung eintretenden Aufkonzentrierung werden die gelösten Schwermetallgehalte mit Ausnahme von Chrom i.d.R. unterhalb der jeweiligen Grenzwerte sein; ggf. könnten bei den Schwermetallen Kupfer und Nickel bei Abfällen mit hohen Schwermetallgehalten sowie einer Prozesswasserkreislaufführung von ca. 80 % Konzentrationen im Bereich der Grenzwerte auftreten.

Dies bedeutet, dass eine erforderliche Abwasserbehandlung insbesondere den Rückhalt der im Prozesswasser enthaltenen Feststoffe zum Ziel haben muss.

Bei Chrom ist eine Überschreitung des Grenzwertes durch den gelösten Anteil möglich. Zur ausreichenden Eliminierung von Chrom können weitergehende Maßnahmen bei einer Abwasserbehandlung erforderlich werden. Da das Löslichkeitsverhalten bei pH-Werten über 7,0 allerdings deutlich zunimmt, sollte mit dem Ziel einer Minimierung der gelösten Schwermetallgehalte der Prozess so betrieben werden, dass sich pH-Werte im Bereich von 7,0 bis 7,2 einstellen.

7 Literaturverzeichnis

- Böning, Th.
Hams, S.
Gallenkemper, B.
Lohse, M.
- Einfluss von Gärsubstrat und Prozesstechnik auf die Abwasserqualität bei der Bioabfallvergärung; Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU München, Band 154, 1999
- Christ, O.
- Leistungscharakteristik der ein- und zweistufigen thermophilen und mesophilen Vergärung von Bioabfällen, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Nr. 148, 1999
- Dahm, W.
Kollbach, J.St.
Gebel, J.
- Sickerwasserreinigung, - Stand der Technik 1993/94 -, Zukünftige Entwicklungen, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1994
- Dichtl, N.
Eck- Dupont, M.
- Kennwerte zur Beurteilung des Stabilisierungsgrades biologisch behandelter Schlämme, Korrespondenz Abwasser 33, Heft 11, S. 1043-1054, 1986
- Doedens, H.
Cuhls, C.
Felde, D. v.
Ketelsen, K.
Bröker, E.
Fehre, E.
Giebel, B.
Rospunt, J.
- Mechanisch- biologische Vorbehandlung von Restabfällen in Niedersachsen, Abschlussbericht der wissenschaftlichen Begleitung der drei MBV- Demonstrationsanlagen, ISAH Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Universität Hannover, Fachgebiet Abfallwirtschaft, IBA Ingenieurbüro für Abfallwirtschaft und Entsorgung GmbH, Hannover, 2000
- Gallenkemper, B.
Lohse, M.
Hams, S.
Böning, Th.
- Untersuchungen zur Zusammensetzung von Abwässern aus Bioabfallvergärungsanlagen und zu Prozessbeeinflussungen durch Prozesswasserinhaltsstoffe, Forschungsprojekt im Auftrag der Oswald-Schulze-Stiftung, 2000
- Gallenkemper, B.
Lohse, M.
Böning, Th.
- Voruntersuchungen zur Abwasserproblematik bei Restabfallvergärungsanlagen, Forschungsprojekt im Auftrag der Oswald-Schulze-Stiftung, 1998

- Gallenkemper, B.
Lohse, M.
Böning, Th.
Hams, S. Voruntersuchungen zur Abwasserproblematik bei der Bioabfallvergärung, Forschungsprojekt im Auftrag der Oswald-Schulze-Stiftung, 1996
- Kaendler, C.
Six, W. Restabfallvergärung in Bassum, 2. Niedersächsische Abfalltage vom 2.-4.3.1998 in Oldenburg, 1998
- Kapp, H. Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt, Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V. Stuttgart, Kommissionsverlag R. Oldenbourg München, 1984
- Kautz, O.
Nelles, M. Behandlung des Überschusswassers aus der Nassfermentation von Bioabfällen, Thomé-Kozmiensky: Biologische Abfallbehandlung, EF-Verlag, 1995, S. 517-546
- Ketelsen, K.
Bröker, E.
Bort, G. Aufbereitungs- und Gärversuche mit Restabfällen aus dem Landkreis Diepholz, IBA Ingenieurbüro für Abfallwirtschaft und Entsorgung GmbH; Hannover 1994
- Kroiss, H. Anaerobe Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen Wasser Abwasser Gewässer, Band 62, Prof. DDr.-Ing. W. v. d. Emde, Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau (Hrsg.) Technische Universität Wien, 1986
- Langhans, G. Biochemische Schwermetallauskreisung aus organischen Abfällen während des Anaerobprozesses, Abfallwirtschaftsjournal 5/1998
- Loll, U. Mengen, Qualität und Aufbereitungstechnik von Prozesswässern aus der anaeroben Abfallbehandlung, Wasser-Abwasser-Praxis 3/2000

- Loll, U. Stabilisierungskennwerte bei der anaeroben Ausfäulung von Klärschlämmen, Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, R. Odenbourg Verlag München- Wien, Bd. 36, 1983
- Tidden, F. Planungsparameter für die Abwasserbehandlung von
Faulstich, M. Vergärungsanlagen, Berichte zur Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU München, Band 154, 1999
- Witty, W. Reaktionskinetische Aspekte der Methangärung am Beispiel
Märkl, H. der Vergärung von Penicillin- Mycel, Chem.-Ing.-Tech. 57, Nr. 9 S. 802-803, 1985
- n.n.a. TA Siedlungsabfall (TASI) vom 14.05.1993
- n.n.b. Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (AbfAbIV) vom 20.02.2001
- n.n.c. Abwasserverordnung (AbwV), Anhang 23
- n.n.d. Abwasserverordnung (AbwV), Anhang 51
- n.n.e. 30. Bundesimmissionsschutzverordnung (BlmschV) vom 20.02.2001

A 1: Prozesswasseranalysen Ansatz 1 und 2 (Schwermetalle gelöst)

	Ansatz													
	1							2						
	Pb mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l
R1	0,058	0,0005	0,13	< 0,01	< 0,005	0,73	0,72	0,008	< 0,0003	0,25	0,15	< 0,005	0,19	0,35
R2	0,028	0,0004	0,1	< 0,01	< 0,005	0,58	0,49	0,007	< 0,0003	0,24	0,02	< 0,005	0,13	0,15
R3	< 0,001	< 0,0003	0,1	< 0,01	< 0,005	0,33	0,4	< 0,001	< 0,0003	0,25	0,02	< 0,005	0,07	0,12
R4	0,022	< 0,0003	0,08	0,01	< 0,005	0,42	2,3	0,007	< 0,0003	0,1	0,01	< 0,005	0,23	10
R5	< 0,001	< 0,0003	0,06	0,01	< 0,005	0,24	0,21	0,003	0,0004	0,12	0,01	< 0,005	0,09	0,88
R6	< 0,001	< 0,0003	0,06	0,01	< 0,005	0,19	0,08	< 0,001	< 0,0003	0,16	0,03	< 0,005	0,06	0,19
R7	< 0,001	< 0,0003	0,15	< 0,037	< 0,005	0,41	0,037	< 0,001	< 0,0003	0,247	< 0,057	< 0,005	0,095	0,076
R8	< 0,001	< 0,0003	0,33	< 0,037	< 0,005	0,33	0,19	< 0,001	< 0,0003	0,608	< 0,057	< 0,005	0,114	0,114
R9	< 0,001	< 0,0003	0,37	< 0,037	< 0,005	0,30	0,19	< 0,001	< 0,0003	1,045	0,152	< 0,005	0,076	0,456
R10	< 0,001	< 0,0003	0,59	< 0,074	< 0,005	0,22	0,30	< 0,001	< 0,0003	0,741	0,038	< 0,005	0,095	0,114
R11	< 0,001	< 0,0003	0,19	< 0,037	< 0,005	0,33	0,07	< 0,001	< 0,0003	0,475	0,038	< 0,005	0,171	0,114
R12	< 0,001	< 0,0003	0,33	0,037	< 0,005	0,33	0,22	< 0,001	< 0,0003	1,045	0,095	< 0,005	0,228	0,114
R13	< 0,001	< 0,0003	1,3	0,15	< 0,005	0,33	0,78	< 0,001	< 0,0003	1,577	0,095	< 0,005	0,19	0,228
R14	< 0,001	< 0,0003	0,37	0,037	< 0,005	0,37	0,52	< 0,001	< 0,0003	1,729	0,133	< 0,005	0,228	0,209

A 2: Prozesswasseranalysen Ansatz 3 und 4 (Schwermetalle gelöst)

	Ansatz													
	3							4						
	Pb mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l
R1	-	-	0,02	0,18	-	0,34	6,8	-	-	0,01	0,01	-	0,22	6,8
R2	-	-	0,01	0,06	-	0,15	4,7	-	-	0,01	0,02	-	0,23	4,7
R3	-	-	0,01	0,04	-	0,03	0,2	-	-	0,02	0,03	-	0,07	0,2
R4	-	-	0,01	0,02	-	0,15	0,6	-	-	0,05	0,01	-	0,22	14
R5	-	-	0,01	0,02	-	0,02	0,08	-	-	0,01	0,01	-	0,24	2,8
R6	-	-	0,01	0,06	-	0,05	0,01	-	-	0,04	0,11	-	0,17	0,98
R7	-	-	0,055	0,044	-	0,055	0,01	-	-	0,01	< 0,03	-	0,05	0,01
R8	-	-	0,21	0,066	-	0,11	0,03	-	-	0,1	< 0,06	-	0,10	0,03
R9	-	-	0,47	0,055	-	0,099	0,08	-	-	0,18	0,06	-	0,10	0,08
R10	-	-	0,34	0,055	-	0,055	0,09	-	-	0,37	0,14	-	0,08	0,09
R11	-	-	0,12	0,033	-	0,15	0,25	-	-	0,02	0,07	-	0,16	0,14
R12	-	-	0,36	0,055	-	0,18	0,14	-	-	0,11	0,08	-	0,17	0,13
R13	-	-	0,74	0,055	-	0,19	0,06	-	-	0,44	0,06	-	0,18	0,34
R14	-	-	0,79	0,077	-	0,19	0,09	-	-	0,54	0,18	-	0,18	0,53

A 3: Prozesswasseranalysen Ansatz 1 und 2 (Schwermetalle gesamt)

	Ansatz													
	1							2						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
R1	2,8	0,0005	3,2	4,9	< 0,005	1,3	22,0	3,2	< 0,0003	11	18,0	< 0,005	1,2	47,0
R2	4,7	0,0004	4,4	6,4	< 0,005	1,8	20,0	2,6	< 0,0003	9,4	13,0	< 0,005	0,93	37,0
R3	3,3	< 0,0003	3,5	5,4	< 0,005	1,3	21,0	2,3	< 0,0003	8,4	12,0	< 0,005	0,84	29,0
R4	3,5	< 0,0003	3,4	5,5	< 0,005	1,0	82,0	3,0	< 0,0003	9,6	46,0	< 0,005	1,1	87,0
R5	1,2	< 0,0003	1,5	2,1	< 0,005	0,53	11,0	2,1	0,0004	7,4	11,0	< 0,005	0,85	21,0
R6	0,53	< 0,0003	0,073	0,92	< 0,005	0,37	2,2	2,8	< 0,0003	9,1	14,0	< 0,005	0,95	36,0
R7	0,093	< 0,0003	0,78	1,4	< 0,005	0,37	3,7	0,93	< 0,0003	2,3	3,8	< 0,005	0,40	8,2
R8	1,9	< 0,0003	2,6	3,7	< 0,005	1,00	10,0	0,57	< 0,0003	1,9	2,3	< 0,005	0,29	4,9
R9	8,5	< 0,0003	10,0	14,1	< 0,005	3,18	-	2,09	< 0,0003	5,5	8,2	< 0,005	0,87	19,0
R10	2,1	< 0,0003	2,9	4,1	< 0,005	1,33	17,4	1,2	< 0,0003	3,0	4,6	< 0,005	0,46	9,7
R11	2,4	< 0,0003	2,6	4,1	< 0,005	1,15	11,5	0,9	< 0,0003	2,5	3,4	< 0,005	0,44	6,8
R12	2,4	< 0,0003	2,6	4,8	< 0,005	1,04	12,6	1,2	< 0,0003	3,2	4,4	< 0,005	0,49	8,7
R13	2,3	< 0,0003	2,8	5,6	< 0,005	1,15	13,0	1,0	< 0,0003	3,6	4,2	< 0,005	0,51	9,1
R14	1,6	< 0,0003	2,8	4,1	< 0,005	0,85	10,0	1,1	< 0,0003	3,2	3,6	< 0,005	0,53	7,6

A 4: Prozesswasseranalysen Ansatz 3 und 4 (Schwermetalle gesamt)

	Ansatz													
	3							4						
	Pb mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l
R1	4,4	-	1,4	3,7	-	0,58	20,0	3,6	-	1,4	2,8	-	0,46	17,0
R2	7,2	-	2,6	7,7	-	0,89	32,0	1,9	-	1,2	3,2	-	0,49	17,0
R3	8,4	-	2,4	6,9	-	0,64	36,0	1,4	-	1,2	3,1	-	0,45	12,0
R4	4,3	-	1,2	3,1	-	0,40	49,0	0,88	-	1,0	91	-	12,0	70,0
R5	2,6	-	0,82	1,8	-	0,23	10,0	2,2	-	1,3	2,4	-	0,37	15,0
R6	8,6	-	2,7	7	-	0,87	40,0	1,4	-	3,7	1,8	-	0,32	9,9
R7	4,2	-	4,3	7,4	-	0,85	26,4	2,6	-	2,8	5,2	-	0,54	18,0
R8	1,8	-	1,9	3,2	-	0,41	9,7	2,7	-	2,7	5,3	-	0,58	17,0
R9	5,4	-	5,8	9,9	-	1,21	37,4	2,4	-	2,5	4,5	-	0,53	17,0
R10	3,7	-	4,3	7,3	-	0,74	25,3	5,1	-	5,1	11,0	-	0,96	35,0
R11	2,1	-	2,2	3,3	-	0,48	11,0	2,3	-	2,1	4,4	-	0,47	17,0
R12	2,6	-	2,8	4,7	-	0,55	17,6	2,5	-	2,4	4,2	-	0,51	14,0
R13	3,6	-	4,1	7,2	-	0,77	24,2	2,3	-	2,4	4,5	-	0,48	13,0
R14	2,6	-	3,3	4,6	-	0,68	16,5	1,7	-	2,1	3,0	-	0,45	9,7